

## Introduction

Dans la dernière décennie, il est devenu possible de calculer avec une grande exactitude un nombre important de propriétés électroniques et structurales des solides. Parmi les quantités obtenues de ce genre d'études est la structure cristalline, paramètre de maille, module de cisaillement et de compressibilité et autres propriétés dynamiques de la matière. Ce développement dans les simulations par ordinateur a ouvert beaucoup de possibilités passionnantes et intéressantes dans l'étude de la matière condensée. Actuellement, il est possible de faire des bonnes prédictions et de tester les propriétés d'un solide qui était précédemment inaccessible aux expériences.

Le periclase MgO est le pole magnésium pur de la magnesiowurstitute (Mg, Fe)O qui constitue 10 à 20 % du manteau inférieur du globe terrestre. Il a été l'objet de beaucoup d'études vu son implication dans l'étude géophysique du manteau terrestre. L'oxyde de magnésium est un cristal ionique simple, cristallisent sous condition ambiante dans la phase B1 (structure NaCl). Il subit une transition de phase vers la structure de chlorure de césium CsCl (phase B2) sous l'effet d'une forte contrainte extérieure telle que la compression. Les propriétés structurale, électronique et élastique de MgO ont été largement étudiées expérimentalement et théoriquement dans la phase B1. La phase B2 reste encore inexplorée et il n'existe pratiquement que très peu de travaux quant à son élasticité.

Ce mémoire à caractère théorique consiste à étudier les propriétés structurales et élastiques de l'oxyde de magnésium sous pression hydrostatique, et elle comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre nous avons rappelé quelques notions de bases sur les propriétés élastiques. Dans le deuxième chapitre nous avons parlé sur la méthode de calcul, le code CASTEP, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le pseudopotentiel. Le dernier chapitre comporte notre étude, l'élasticité de MgO dans les deux phases B1 et B2, l'étude de son anisotropie élastique et son implication géophysique.

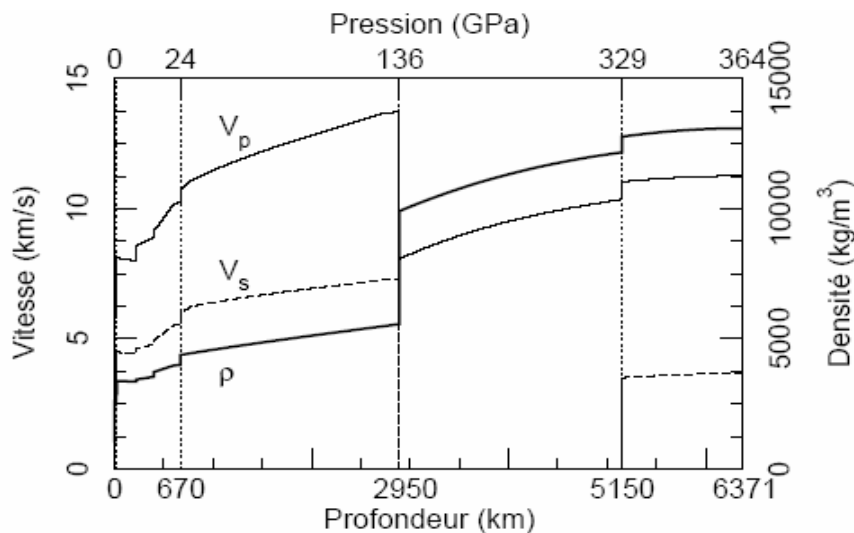
# 1 Intérieur de la terre

## 1.2 Modèles géophysiques moyens

La première étape dans l'étude des propriétés de la Terre profonde consiste à identifier les différentes couches qui la constituent ainsi que les profondeurs des transitions qui les séparent.

Les observations géophysiques les plus probantes à ce sujet nous viennent directement de la sismologie. L'étude de la propagation des ondes sismiques a permis de dégager des variations de vitesses d'ondes sismiques en fonction de la profondeur.

Ces analyses, couplées à des observations de modes propres de vibrations de la Terre et sur le moment d'inertie du globe, qui sont beaucoup plus sensibles à la présence de discontinuités de densité, ont permis de dégager des modèles globaux tels que **PREM** (Preliminary Reference Earth Model) [1] qui donnent les vitesses de propagation d'ondes sismiques, la densité, ainsi que la pression en fonction de la profondeur (**Figure 1**)



**Figure 1** : Les données du modèle global **PREM**, vitesses de propagation des ondes de compression  $V_p$ , de cisaillement  $V_s$ , et la densité  $\rho$  en fonction de la profondeur et de la pression [1].

D'après ces modèles, la Terre est constituée de plusieurs couches concentriques : la croûte, le manteau supérieur, le manteau inférieur, le noyau externe et la graine. La croûte s'étend entre 0 et 30km de profondeur, elle ne constitue que **0,5%** de la masse globale de la Terre.

Le manteau, entre **30 et 2950km**, est divisé en deux couches distinctes, le manteau supérieur et le manteau inférieur, séparés par la discontinuité de **670km**. Tous deux sont solides, principalement composés de silicates, et constituent la plus importante fraction du volume (**90%**) et de la masse (**70%**) de la Terre. Aux environs de **2950km** se trouve l'une des discontinuités les plus importantes, la couche "D", où l'on observe des sauts de vitesses et de densités très importantes. Au delà **2950km** et jusqu'à **5150km** se trouve le noyau externe, principalement composé de fer liquide. Les mouvements de convection très vigoureux qui y ont lieu sont à l'origine du champ magnétique. Enfin, au-delà de **5150km** on trouve la graine, solide a nouveau composée elle aussi principalement de fer.

Les propriétés regroupées dans ces modèles globaux, vitesses de propagation d'onde ( $V_p$ ) et les vitesses de cisaillements ( $V_s$ ), densité et pression, sont très importantes pour l'étude de la composition chimique et minéralogique de la Terre profonde. En effet, elles sont directement reliées à des propriétés des matériaux, densité  $\rho$ , modules de cisaillement  $\mathbf{G}$  et le module de compression  $\mathbf{B}$ , qui peuvent être déduites d'études expérimentales par les relations suivantes :

$$V_p = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (1)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2)$$

D'un point de vue microscopique, les modules élastiques  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{G}$  et la densité  $\rho$  dépendent de la structure cristallographique, de la composition chimique, ainsi que de la pression et la température. Couplés avec des modèles de composition chimique, ils permettent d'estimer la minéralogie moyenne de la Terre profonde.

## 1. 2 Minéralogie de la Terre profonde

Les principales observations directes sur la minéralogie des profondeurs de la Terre sont faites sur les péridotites (roches ultrabasiqes, formée essentiellement de péridot). Ces roches proviennent du manteau supérieur, certaines sont remontées à la surface dans les basaltes sous forme de néolithes. Elles sont constituées d'un assemblage de minéraux ; principalement de l'olivine,  $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ ,  $(Mg, Fe)SiO_3$ .

On pense qu'elles proviennent de profondeurs allant jusqu'à **300km**. Un grand nombre d'études pétrologiques, géochimiques, et isotopiques laissent à penser qu'elles représentent la composition moyenne du manteau supérieur. Un autre type d'observation directe de la minéralogie de la Terre profonde a été faite sur des inclusions présentes dans certains diamants [2], Elles sont composées d'assemblages identiques à ceux supposés du manteau supérieur ; magnésio-wustite,  $(Mg,Fe)O$ , et de pérovskite silicatée,  $(Mg,Fe)SiO_3$ , transformés lors de la remontée. Mais ce ne sont que des observations très locales et il serait nécessaire de caractériser plus précisément les mécanismes de remontée de ces diamants pour tirer des conclusions.

Au-delà du manteau supérieur, nous ne disposons plus vraiment d'échantillons naturels qui nous permettent de contraindre la minéralogie. Il devient nécessaire de se référer à des observations expérimentales ou à des méthodes numériques. Actuellement, il est possible de recréer aux laboratoires des conditions de pression et de température du manteau et de la partie supérieure du noyau. Parmi les techniques de haute pression, citons la presse multi enclumes jusqu'à des pressions de **30GPa**, voir **50GPa** avec des systèmes du cubes en diamant, et de température de l'ordre de **2000K**. Les cellules à enclumes de diamant permettent d'atteindre des pressions dépassant celles du centre de la Terre[3], et des conditions combinées de températures et de pression de **250GPa** et **6000K**. Le but ultime de ces expériences est d'interpréter les observations sismologiques et termes de compositions chimiques et minéralogiques.

En ce qui concerne la magnésio-wustite  $(Mg, Fe)O$  ;  $MgO$  et  $FeO$  ont tous deux structures de types NaCl à pression ambiante. La structure de  $MgO$  n'est pas modifiée à haute pression et haute température [4]. Par contre, la structure de  $FeO$  subit une transition vers une structure rhomboédrique à **20GPa** [5], et une structure hexagonale a été observée

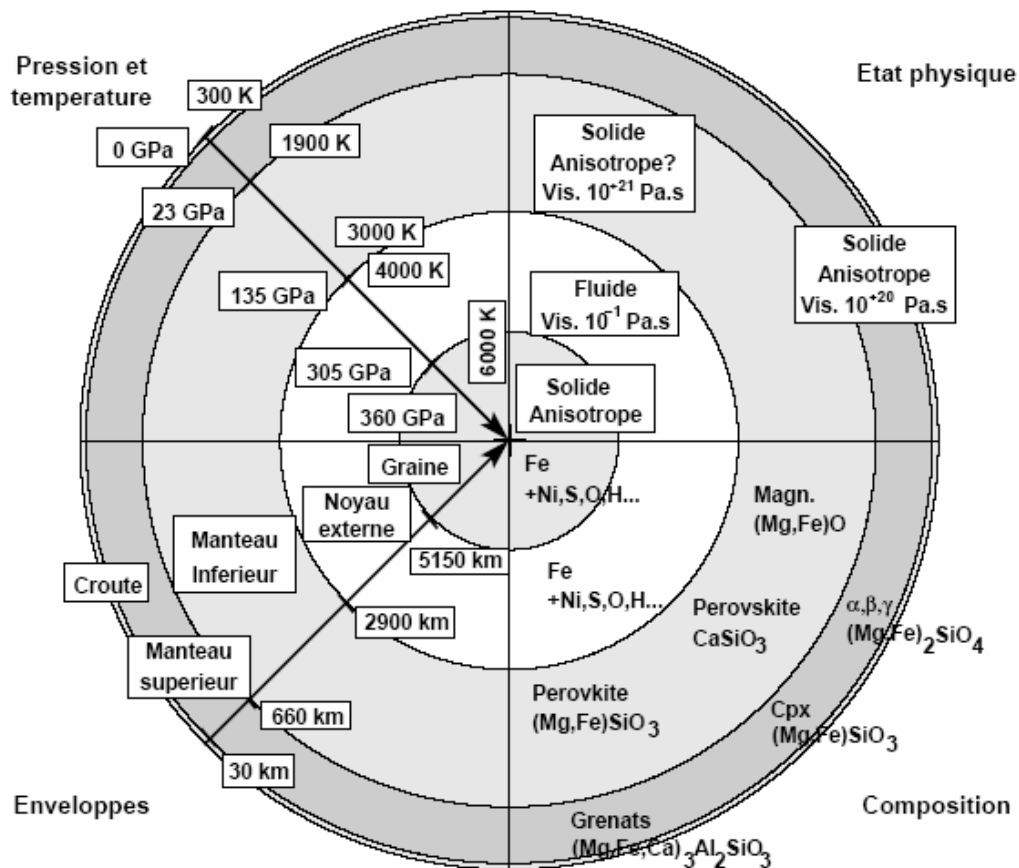
au-delà de **96GPa** et **600K** [6]. La magnésio-wustite est une solution solide de FeO et MgO, la structure semble dépendre de la proportion en Fer de l'échantillon [7].

### 1.3 Variations régionales et anisotropies

Notre compréhension de la Terre profonde, issue de la sismologie, des modèles géodynamiques ou minéralogiques, a maintenant franchi un nouveau cap, L'observation de l'étude de ces propriétés se fait en trois dimensions. En sismologie, nous sommes maintenant en mesure d'observer des anomalies de vitesses, aussi bien en termes de variations régionales que d'anisotropie. Les variations régionales de vitesse peuvent être interprétées comme des anomalies de température ou de composition, dues par exemple à une plaque plongeant dans le manteau, ou une structure particulière à la base d'un continent [8]. L'anisotropie sismique relève elle d'un autre processus : elle est intimement liée aux mouvements de matière.

Les observations de propriétés d'anisotropie en profondeur datent des années 60. Elles furent mises en évidence par des variations azimutales de vitesses de propagation, puis par des effets de polarisation d'ondes se propageant sur un trajet unique. Près de la surface, l'anisotropie est généralement attribuée à l'alignement de fissures.

Dans la partie inférieure de la croûte et le manteau supérieur elle provient de l'orientation préférentielle d'agrégats de minéraux engendrée par une déformation plastique. Dans "D", on l'associe à une disposition en couches de différents matériaux. En revanche, dans la gaine du noyau, les interprétations restent sujettes à controverses.



**Figure 2** : Le Schéma illustre l'intérieur de la Terre vu par un géophysicien, en terme de géométrie, pression et température, état physique, et composition [9].

Dans le manteau supérieur et la base de la croûte, on sait maintenant que l'anisotropie est un phénomène global, particulièrement marqué dans les 200 premiers kilomètres du manteau sous les continents. Elle trouve sa source dans l'orientation préférentielle de cristaux d'olivine ( $\text{MgSiO}_4$ ) induite par la déformation plastique associée aux mouvements de convection [10].

Dans le manteau inférieur, les observations restent contradictoires. Près de la zone de transition, certains travaux ont mis en évidence des zones localisées présentant une anisotropie significative tandis que d'autres études indiquent une faible anisotropie entre **660** et **1000 km** [11-12]. Plus en profondeur, il semble que la majeure partie du manteau inférieur soit isotrope

La base du manteau inférieur présente une forte anisotropie qui est généralement associée à l'agencement des matériaux dans cette couche limite [13].

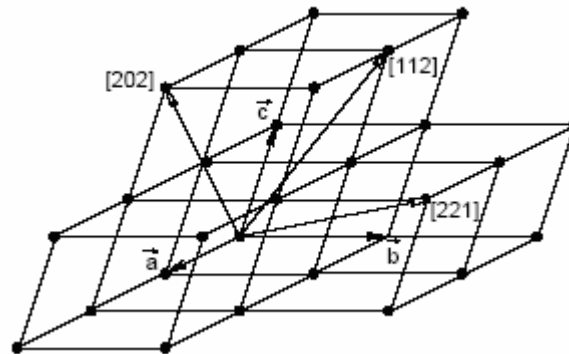
## 2. Physique des matériaux et haute pression

Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés aux propriétés des matériaux à l'intérieur de la Terre, ce qui implique des conditions de température et de pression particulièrement élevées (**Figure 2**). Pour comprendre, dans les conditions de la Terre profonde, les relations entre les déformations, vitesses de propagation des ondes sismiques, et propriétés des matériaux, il faut décrire leurs comportements rhéologiques en termes de paramètres physiques : contrainte, déformation, pression, température.

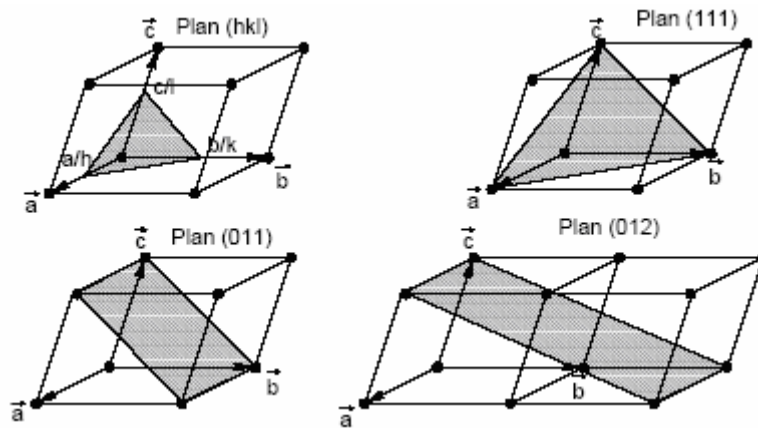
Dans cette partie, nous introduisons quelques notions fondamentales de physique des solides et des milieux continus qui nous seront nécessaires.

### 2.1 La structure des solides

#### 2.1.1 La structure cristalline



**Figure 3** : Tous les noeuds  $M$  du réseau cristallographique peuvent être repérés par des entiers  $u$ ,  $v$  et  $w$  tels que  $\overline{OM} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ . Les directions et droites du réseau sont désignées à l'aide des indices de Miller du vecteur correspondant.



**Figure 4:** Indices de Miller pour quelques plans réticulaires.

Les réseaux cristallins sont réguliers et périodiques dans l'espace et peuvent se définir par trois vecteurs de translation fondamentaux  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , appelés vecteurs de base, tels que la position de tout point  $\mathbf{M}$  du cristal peut être définie par

$$\overrightarrow{OM} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (3)$$

où  $u$ ,  $v$ , et  $w$  sont des entiers et  $O$  un point origine appartenant au réseau. En chacun des noeuds, on voit le cristal identique à lui-même en composition, structure et orientation.

Il existe 14 types de réseau de translation, dits de **Bravais**.

Les rangées d'un réseau cristallin passant par une origine et un noeud de coordonnées  $u$ ,  $v$ , et  $w$  sont représentées par le symbole  $[uvw]$ . La notation  $[uvw]$  désigne à la fois la direction de la rangée et le vecteur période qui sépare deux noeuds le long de la rangée. Si les indices  $u$ ,  $v$ , et  $w$  ne sont pas entiers entre eux,  $[uvw]$  ne désigne pas un vecteur du réseau. On note  $\langle uvw \rangle$  l'ensemble des rangées équivalentes obtenues en permutant les indices  $u$ ,  $v$ , et  $w$  (au signe près). Par exemple dans un cube,  $\langle 011 \rangle$  représente l'ensemble des diagonales,  $[011]$ ,  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[-110]$ ,  $[10-1]$  et  $[01-1]$ .

Les plans du réseau cristallin sont désignés par leurs indices de Miller  $(hkl)$  qui sont définis par les inverses des distances de l'origine aux intersections du plan avec les axes (**Figure 3** et **4**). On utilise généralement pour  $h$ ,  $k$  et  $l$  des entiers premiers entre eux. On note  $\{hkl\}$  les familles de plans équivalents obtenues par permutations des indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ .



## 2. 1. 2 Les polycristaux

La plupart des solides qui constituent notre planète sont des assemblages polycristallins. L'orientation des cristaux qui constituent un polycristal n'est que rarement aléatoire, on parle alors d'orientations préférentielles ou de texture, ce qui a d'importantes implications sur les propriétés macroscopiques de la roche. Les orientations préférentielles dans un matériau sont généralement l'effet d'une déformation. Connaissant la texture d'un polycristal et les propriétés des cristaux qui le composent, il est en théorie possible de remonter aux caractéristiques globales du polycristal, telles que les propriétés optiques, électriques ou élastiques [14].

L'orientation d'un cristal ou d'un grain dans un échantillon peut être décrite par trois angles d'Euler ( $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ ) qui décrivent la rotation du cristal par rapport à une orientation de référence ( $\phi_1 = 0, \phi_2 = 0, \phi_3 = 0$ ).

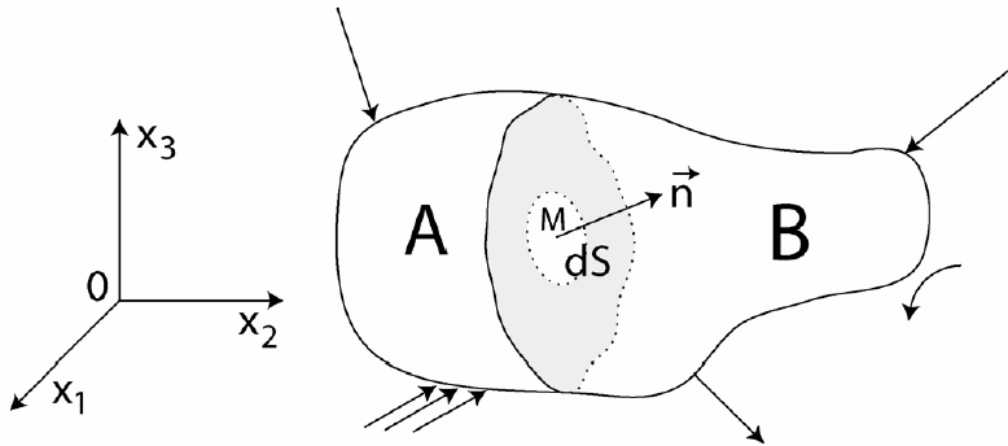
Les orientations préférentielles d'un matériau résultent surtout des déformations. Elles sont la conséquence de toute son histoire, soit des modifications de contrainte, température ou déformation. Quand ils sont soumis à de fortes contraintes, les polycristaux fluent pour accommoder la déformation engendrée ce qui, en fonction du type de fluage du matériau considéré dans ces conditions peuvent générer ou non des orientations préférentielles particulières.

## 2.2 Notion de rhéologie

### 2.2.1 Expression de contrainte et la déformation

#### 2.2.1.1 Contrainte

Considérons un solide soumis à des forces extérieures



**Figure 5 :** solide soumis à des forces extérieures [15].

Coupons le, par la pensée, au point \$M\$ intérieur, suivant un élément de surface plane, ou facette, \$dS\$. Appelons \$A\$ et \$B\$ les parties des solides situées de part et d'autre de \$dS\$. Intéressons nous à la partie \$A\$. Pour caractériser la facette, on considère son vecteur unitaire normale extérieure, c'est-à-dire que dans notre cas orienté de \$A\$ vers \$B\$. La facette est donc définie par \$(M, \vec{n})\$. Pour maintenir \$A\$ en état on doit, sur la facette, remplacer l'action précédente de \$B\$ pour une force \$d\vec{F}\$.

On appelle vecteur de contrainte \$\vec{T}\$

$$\text{Avec : } \quad \vec{T} = \frac{d\vec{F}}{dS} \quad (4)$$

Cette grandeur a les dimensions d'une pression. On peut projeter \$\vec{T}\$ sur \$\vec{n}\$ et sur la facette

$$\sigma = \vec{T} \cdot \vec{n} \quad (5)$$

\$\sigma\$ : est appelée la contrainte normale pour la facette considérée. La projection sur le plan de la facette est la contrainte tangentielle, parfois notée \$\tau\$ et appelée cisaillement.



**Figure 6 :** Vecteur contrainte, contrainte normale  $\sigma$  et cisaillement  $\tau$ .

La contrainte normale créée par l'action de A sur B est donc la même que celle créée par l'action de B sur A. Le signe de  $\sigma$  a une signification intrinsèque :

$\sigma > 0$  On parle de contrainte de traction ou tension.

$\sigma < 0$  On parle de contrainte de compression.

Par contre, le signe de  $\tau$  n'a pas de signification intrinsèque.

Le vecteur contrainte ne définit pas l'état de contrainte au point **M** puisqu'il dépend de la facette choisie.

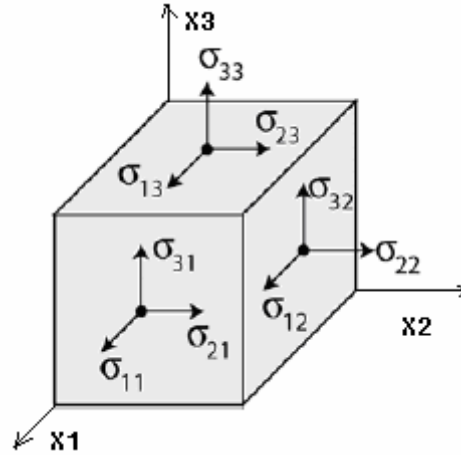
La contrainte  $\vec{\sigma}$  est un vecteur caractérisé par un tenseur  $\sigma_{ij}$  qui décrit les composantes du vecteur  $\vec{\sigma}$  et par  $\vec{n}$  la normale de la surface sur laquelle elle s'applique :  $\vec{\sigma} = \sigma_{ij} \vec{n}$ . Par convention, on note  $\sigma_{ij}$  la contrainte exercée sur la face normale à  $x_i$  et dans la direction  $(Ox_j)$ . Les composantes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ , et  $\sigma_{33}$  sont appelées les composantes normales de la contrainte, et les  $\sigma_{ij}$  pour  $i \neq j$ , les composantes de cisaillement.

Si l'élément de volume considéré est en équilibre statique, le tenseur des contraintes est symétrique, c.-à-d.  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ . Par un changement de repère adéquat, il est toujours possible de transformer le tenseur des contraintes en un tenseur dont seules les composantes diagonales,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , et  $\sigma_3$ , sont non nulles. Celles-ci sont les contraintes principales. La moyenne des contraintes principales définit la pression hydrostatique :

$$P = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (6)$$

Il est toujours possible de décomposer les contraintes en une partie hydrostatique et une partie déviatorique de trace nulle :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} - P & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - P & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - P \end{bmatrix} \quad (7)$$



**Figure 7** : Composantes de la contrainte sur les trois facettes [15].

Cette dernière décomposition prend une importance particulière dans l'étude de la Terre profonde. La variation de pression avec la profondeur est très importante, et elle sera prise en compte dans le premier terme. Les variations des contraintes par rapport à la composante hydrostatique sont relativement faibles et seront considérées séparément. On parlera donc des propriétés de matériaux à une pression donnée.

### 2. 2. 1. 2 Déformation

Sous l'effet des contraintes, un solide peut se déformer. Si le solide est soumis à des pressions importantes, il est judicieux de séparer la contrainte en deux termes : une composante hydrostatique, de large amplitude, et une contrainte secondaire, le déviateur, sans symétrie particulière. On sépare alors la déformation engendrée par :

- i) une déformation finie de grande amplitude associée à la composante hydrostatique,
- ii) une déformation anisotrope associée à la contrainte secondaire.

Cette décomposition constitue la base de la théorie des déformations finies qui est essentielle pour étudier les propriétés des matériaux dans les conditions de la Terre profonde. Les détails de sa mise en équation ont été notamment formulés par Davies (1974) [16].

Dans un repère cartésien, on considère un point particulier d'un solide. Avant déformation, il se situe en une position notée  $\mathbf{a}$ . On note  $\mathbf{X}$  sa position après la déformation induite par la pression, et  $\mathbf{x}$  sa position après la déformation induite par la contrainte secondaire.

La relation entre la position finale et la position après l'application de la pression secondaire définit un déplacement infinitésimal :

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} \quad (8)$$

En supposant l'existence d'une relation linéaire entre les positions avant l'application des contraintes et les coordonnées finales, on peut aussi définir les gradients de déplacement  $[u]$ ,  $[v]$ , et  $[w]$

$$x_i - X_i = u_{ij} X_j \quad (9)$$

$$x_i - a_i = v_{ij} a_j \quad (10)$$

$$x_i - a_i = w_{ij} x_j \quad (11)$$

où la définition de  $[v]$  implique un formalisme Lagrangien et celle de  $[w]$  un formalisme Eulérien.

Le gradient de déplacement infinitésimal  $[u]$  est décomposé en une partie symétrique  $[\varepsilon]$ , la déformation, et antisymétrique  $[\omega]$ , la rotation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}) \quad (12)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji}) \quad (13)$$

où  $[\varepsilon]$  est le tenseur de déformations infinitésimales, dit de Cauchy, et  $[\omega]$  celui des rotations.

La déformation associée à la pression est finie. Il n'existe pas de définition unique du tenseur de déformation finie, en effet, les gradients de déplacement  $[v]$  et  $[w]$  dépendent du référentiel. Considérons le changement de longueur d'un élément linéaire avec l'application de la contrainte,

$$|dx|^2 - |da|^2 = 2 e_{ij} dx_i dx_j \quad (14)$$

$$|dx|^2 - |da|^2 = 2 \eta_{ij} da_i da_j \quad (15)$$

Ces relations définissent la déformation finie Eulérienne  $[e]$  et Lagrangienne  $[\eta]$ . On trouve les expressions

$$e_{ij} = \frac{1}{2} (w_{ij} + w_{ji} + w_{ij} w_{jk}) \quad (16)$$

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (v_{ij} + v_{ji} - v_{ij} v_{jk}) \quad (17)$$

Si les déformations sont petites, toutes ces définitions de la déformation sont équivalentes. Ce qui n'est plus vérifié pour des déformations importantes.

## 2. 2. 2 Elasticité, Loi de Hooke

### 2. 1 Cas général -matériaux anisotropes

#### Loi de Hooke

Lorsque les contraintes appliquées sont suffisamment faibles, il existe des relations linéaires entre les contraintes et les déformations :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (18)$$

Les paramètres  $C_{ijkl}$  sont appelés les constantes élastiques ; elles ont les dimensions d'une pression. Les 81 valeurs forment un tenseur. Les tenseurs  $\overline{\sigma}$  et  $\overline{\varepsilon}$  étant symétriques, les 81 coefficients ne prennent que 36 valeurs distinctes. L'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée dans le matériau lors de la déformation élastique ramène à 21 le nombre de valeurs indépendantes. Lorsque le matériau est un solide cristallisé, les symétries du cristal réduisent encore le nombre des valeurs de  $C_{ijkl}$ . Pour les cristaux hexagonaux on obtient finalement 5 valeurs  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$ , mais pour les cristaux cubiques seulement 3 valeurs  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

## 2. 2 Matériaux isotropes

### 2. 2. 1 Paramètre de Lamé

Bien que constitué de cristaux, un matériau polycristallin peut être traité comme un milieu homogène et isotrope si les grains sont petits et orientés au hasard. Dans ce cas on ne trouve que deux constantes élastiques,  $C_{11}$  et  $C_{44}$ . On utilise plus souvent d'autres paires de constantes élastiques, les paramètres de Lamé,  $\lambda$  et  $\mu$ . La loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\delta\delta_{ij} \quad (19)$$

où  $\delta$  est la dilatation relative du solide définie par la relation

$$\delta = \frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (20)$$

et  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker :  $\delta_{ij} = 1$  pour  $i = j$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j.$$

Des relations (19) et (20) on peut exprimer les déformations en fonction des contraintes :

$$\varepsilon_{11} = \frac{2(\lambda + \mu)\sigma_{11} - \lambda(\sigma_{22} - \sigma_{33})}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{23} = \frac{\sigma_{23}}{2\mu} \quad (22)$$

### 2. 2. 2 Constantes élastiques dans des cas particuliers

L'usage a introduit d'autres constantes élastiques, suivant les sollicitations mécaniques du matériau, à la signification physique claire, ce qui n'est pas le cas de  $\lambda$ .

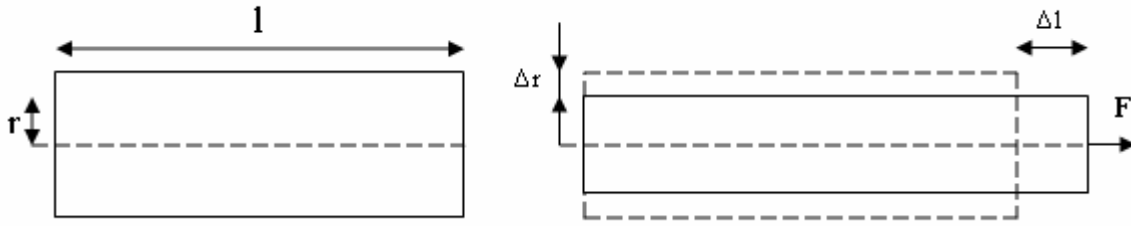
#### a) Essai de traction uniaxiale

Dans l'essai de traction uniaxiale suivant la direction  $Ox_1$  (**Figure 8**), le champ de contrainte se réduit à  $\sigma_{11} = \sigma$ . L'éprouvette s'allonge dans la direction de traction :

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{pour } \Delta l \ll l$$

et rétrécit suivant les deux directions perpendiculaires ( $\Delta r$  est négative) :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33} = \frac{\Delta r}{r} \quad \text{pour } |\Delta r| \ll r$$



**Figure 8 :** Essai de traction uniaxiale.

On définit, pour cet essai, les constantes élastiques suivants :

$$E = \frac{\sigma}{\frac{\Delta l}{l}} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \quad (23)$$

$E$  est appelé module d'Young, homogène à une pression.

$$\text{Et} \quad \nu = -\frac{\frac{\Delta r}{r}}{\frac{\Delta l}{l}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (24)$$

$\nu$  est le coefficient de Poisson, sans dimension.

La loi de Hooke pour l'essai de traction se réduit à la relation (23). On peut aussi mettre les relations (19) et (22) sous une autre forme, en utilisant  $E$  et  $\nu$  :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij} + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \delta\delta_{ij} \quad (25)$$

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} - \sigma_{33})] \quad (26)$$

$$\varepsilon_{23} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{23} \quad (27)$$

Ces définitions sont valables également pour la compression uniaxiale.

## b) Essai de pression hydrostatique

Dans l'essai de pression hydrostatique (**Figure 9**) le solide est soumis au champ de contrainte :



$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = p$$

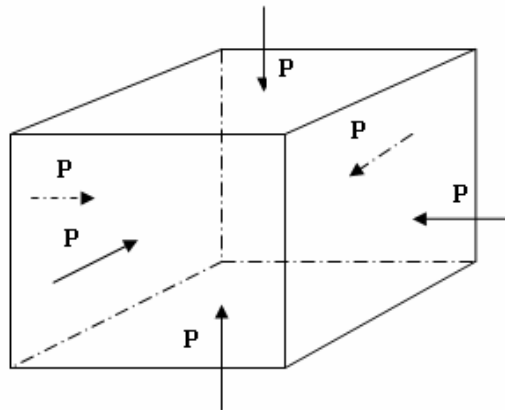
$$\chi = -\frac{1}{p} \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}}{p} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \quad (28)$$

où  $p$  est la pression hydrostatique appliquée. On définit le module de compressibilité  $\chi$  par :

$$\chi = -\frac{1}{p} \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}}{p} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \quad (29)$$

On utilise aussi  $B$  qui a la dimension d'une pression :

$$B = \frac{1}{\chi} \quad (30)$$



**Figure 9 :** Pression hydrostatique.

### c) Essai de cisaillement

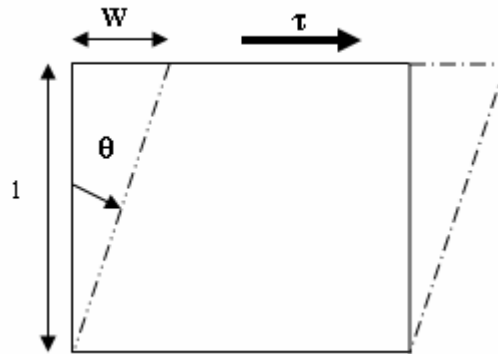
La distorsion  $\gamma$  est égale, pour de petits déplacements (**Figure 10**), à :

$$\gamma = \frac{\omega}{l} = \tan \theta \cong \theta \quad (31)$$

La loi de Hooke s'écrit :

$$\tau = \mu\gamma \quad (32)$$

$\mu$ , paramètre de Lamé, est aussi appelé **module de cisaillement** ou de **Coulomb** ; on le note aussi G



**Figure 10 :** Essai de cisaillement.

### 2. 2. 3 Relation entre les constantes élastiques

Les relations les plus utiles sont :

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (33)$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} = \frac{2\nu\mu}{1-2\nu} \quad (34)$$

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\mu + \lambda} = \frac{9\mu B}{3B + \mu} = 2\mu(1+\nu) \quad (35)$$

$$\nu = \frac{3B - 2\mu}{2(3B + \mu)} = \frac{\lambda}{2(\mu + \nu)} = \frac{E - 2\mu}{2\mu} \quad (36)$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (37)$$

On peut définir les bornes théoriques pour  $\nu$  :

$\nu$  doit être supérieur à -1, car  $\mu$  doit être positif et E est aussi positif (équ. (33)).

$\nu$  doit être égal ou inférieur à 0.5 car  $B$  n'est pas négatif (éq (37)). Si  $\nu = 0.5$  le matériau est incompressible.

$$-1 < \nu \leq 0.5 \quad (38)$$

Le plus souvent,  $\nu$  est proche de 0,3. Des valeurs négatives sont très rares.

## 2.3 Extension aux hautes pressions

Nous nous intéressons à l'étude des propriétés élastiques des matériaux aux conditions qui règnent à l'intérieur de la Terre, c.-à-d. sous très hautes pressions et températures. Dans le domaine de pression du manteau par exemple. Il est nécessaire de mettre en place un formalisme qui nous permette de relier les différents paramètres auxquels nous nous intéressons tels la pression, la température, la densité, ou les modules élastiques.

### 2-3-1 Equation d'état

La structure d'une phase cristalline et son équation d'état sont les paramètres les plus fondamentaux obtenus dans les expériences de haute pression. L'équation d'état décrit les relations entre les différents paramètres thermodynamiques du système comme le volume  $V$ , la pression  $p$ , l'énergie libre  $F$ , la densité  $\rho$  ou la température  $T$ . L'application de hautes pressions a un effet de première importance puisqu'elle modifie les distances interatomiques, ce qui induit de modifications importantes de structure, liaison et configuration électronique.

Comme nous cherchons à comprendre l'influence de la pression dans des conditions qui règnent à l'intérieur de la Terre ( $P < 360$  GPa), nous supposons que l'énergie libre de Helmholtz  $F$  d'un solide peut être séparée en plusieurs contribution,

$$F(V; T) = F_c(V) + F_{vib}(V, T) + F_{el}(V, T), \quad (39)$$

où  $F_c(V)$  est la contribution de la compression à froid,  $F_{vib}(V, T)$  la contribution des vibrations atomiques et  $F_{el}(V, T)$  la contribution de l'excitation thermique des électrons. La pression s'obtient par dérivation de l'énergie libre, soit

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (40)$$

d'où :

$$P(V, T) = P_c(V) + P_{vib}(V, T) + P_{el}(V, T) \quad (41)$$

Les contributions électroniques à la pression peuvent être négligées pour la plupart des matériaux d'intérêt géophysique et dans les conditions de pression qui nous intéressent. Toutefois, il existe des exceptions, comme les expériences de choc sur les métaux [17].

Les dérivés d'ordre supérieur de l'énergie libre donnent le module de compression et ses dérivés par rapport à la pression

$$B_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad B_T' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T, \quad B_T'' = \left(\frac{\partial^2 B}{\partial P^2}\right)_T \quad (42)$$

### 3. Elasticité et les vitesses sismiques

#### 3.1 Ondes sismiques

Les ondes sismiques se propagent de part et d'autre de la Terre et constituent une source d'information majeure sur son intérieur. Les vitesses de propagation de ces ondes sont en effet les seules propriétés dont nous sommes en mesure d'estimer directement la variation en fonction de la profondeur et de la localisation géographique. Ce sont des ondes élastiques dont les caractéristiques dépendent du milieu traversé et qui vont permettre l'étude de ses propriétés.

Les équations du mouvement pour les ondes élastiques dans un solide sont :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (43)$$

où  $\sigma_{ij}$  sont les variations de contrainte engendrées par l'onde et  $u_i$  les déplacements par rapport à l'état pré-comprimé d'origine. En introduisant la définition de la loi de Hooke

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (44)$$

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (45)$$

On trouve :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (46)$$

où les  $C_{ijkl}$  sont les modules élastiques. On cherche une solution sous la forme d'onde plane harmonique :

$$u_i = A_i \exp \left[ i \omega \left( t \pm \frac{x_j n_j}{v_n} \right) \right] \quad (47)$$

où  $A_i$  est l'amplitude, et  $\omega$  c'est la fréquence,  $n_i$  le vecteur unité caractérisant la direction de propagation,  $v_n$  la vitesse de phase, et  $\rho$  la masse volumique. Il faut alors résoudre l'équation de Christoffel :

$$(c_{ijkl} n_j n_k - \rho v_n^2 \delta_{il}) A_l = 0 \quad (48)$$

Ce problème se ramène à l'équation aux valeurs propres, dite déterminant de **Christoffel**

$$\left| c_{ijkl} n_j n_k - \rho v_n^2 \delta_{il} \right| = 0 \quad (49)$$

Les valeurs propres de cette matrice 3x3 donnent les vitesses de propagation pour une direction de propagation donnée  $\mathbf{n}$ , et les vecteurs propres les directions de polarisation.

Elle possède trois solutions, une onde quasi longitudinale, notée onde de compression P en sismologie avec une polarisation quasi parallèle à la direction de propagation, et deux ondes de cisaillement, notées S (shear) qui ont des polarisations quasi orthogonales à la direction de propagation.

### 3. 2 Anisotropie sismique

Comme les vitesses de propagation des ondes élastique dépendent, dans le cas général, de la direction de propagation, il existe une anisotropie (**Figure 11**). Dans le cas d'un monocristal, il est utile de caractériser l'anisotropie azimutale des ondes P et S à l'aide des relations suivantes :

$$A_P = \frac{V_{P \max} - V_{P \min}}{V_P} \quad (50)$$

$$A_S = \frac{V_{S \max} - V_{S \min}}{V_S} \quad (51)$$

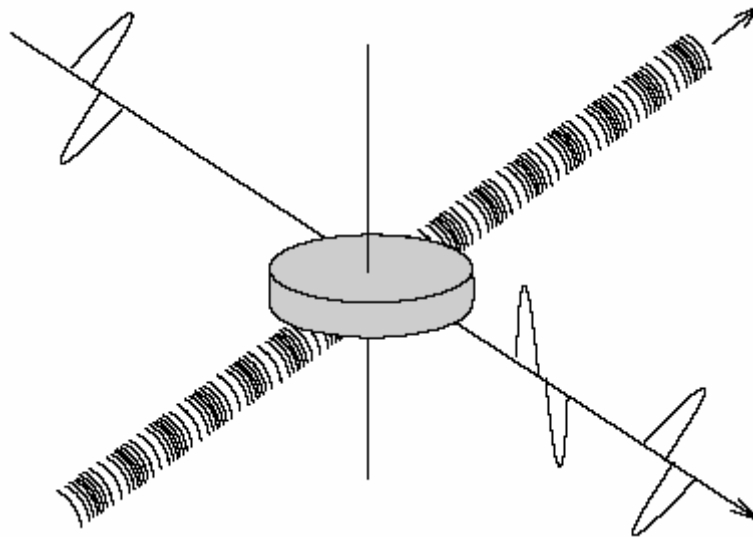
où  $V_P$  et  $V_S$  sont les vitesses moyennées sur toutes les directions de propagation. Dans le cas des ondes de cisaillement, on peut aussi regarder l'anisotropie de polarisation entre les deux ondes  $S1$  et  $S2$  dans une même direction de propagation par :

$$A_S^{po} = \frac{V_{S1} - V_{S2}}{V_S} \quad (52)$$

Dans le cas d'un matériau de symétrie cubique, toutes les anisotropies peuvent être facilement estimées à l'aide du rapport :

$$A = \frac{2(c_{44} - c_S)}{c_{11}} \quad (53)$$

où  $c_S = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  (54)



**Figure 11 :** Illustration de l'anisotropie sismique dans le cas de la symétrie cylindrique. Cette figure montre une onde de compression P et une séparation d'onde de cisaillement S. La vitesse de propagation des ondes dépend de la direction de propagation et l'anisotropie du matériau traversé, engendre une séparation des ondes S en fonction de la direction de polarisation [9].

Le manteau et noyau terrestres sont composés d'assemblages multiphasés pour lesquels les propriétés de chacun des grains peuvent être très différentes. Il faut donc introduire des propriétés moyennes dont le calcul peut s'avérer délicat. Un cas particulièrement simple est celui d'un agrégat monophasé dans lequel tous les grains sont orientés de manière aléatoire.

Ce cas particulier permet de comparer les déterminations expérimentales ou théoriques de propriétés élastiques, moyennées en termes de module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$ , avec les modèles globaux de la sismologie tel le PREM [1], qui donnent les vitesses  $V_p$  et  $V_s$  moyennes en fonction de la profondeur.

Pour calculer les valeurs moyennes, une méthode simple est celle de Hashin et Shtrikman (1962) [19] qui définit  $G$  tel que :

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (55)$$

où  $G_R$  le module effectif de cisaillement de Reuss et  $G_V$  le module de cisaillement effectif de Voigt:

$$G_R = c_{44} + 2 \left[ \frac{5}{c_s - c_{44}} + \frac{18(B + 2c_{44})}{5c_{44}(3B + 4c_{44})} \right] \quad (56)$$

$$G_V = c_s + 3 \left[ \frac{5}{c_{44} - c_s} + \frac{12(B + 2c_s)}{5c_s(3B + 4c_s)} \right] \quad (57)$$

Pour la symétrie cubique, par exemple, le module de compression est défini de manière unique, quelle que soit la méthode utilisée :

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (58)$$

### 3.3 Effet d'orientation préférentielle

Si un polycristal n'est pas orienté aléatoirement, il est élastiquement anisotrope, tel un monocristal. Ses propriétés élastiques macroscopiques peuvent être calculées à partir de ses propriétés élastiques microscopiques et de la fonction de distribution d'orientations. Il existe un champ de contrainte microscopique,  $\sigma_{ij}(r)$ , un champ de déformation microscopique,  $\varepsilon_{kl}(r)$ , ainsi que des modules élastiques microscopiques  $c_{ijkl}(r)$ , tels que :

$$\sigma_{ij}(r) = c_{ijkl}(r) \varepsilon_{kl}(r) \quad (59)$$

En général, nous ne connaissons que les champs de contrainte ou de déformation moyens, ainsi que les modules élastiques microscopiques. Ce qui nous intéresse ne sont en fait que les modules élastiques effectifs  $C^*$  moyens tels que :

$$C^* = \langle \sigma \rangle \langle \varepsilon \rangle^{-1} \quad (60)$$

où  $\langle \sigma \rangle$  et  $\langle \varepsilon \rangle$  sont les champs moyens de contrainte et de déformation, soit :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{V} \int \sigma(r) dr \quad \text{et} \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{V} \int \varepsilon(r) dr \quad (61)$$



La procédure nécessaire à la déduction des modules élastiques effectifs du polycristal n'est pas triviale. Chaque grain du polycristal ayant une orientation  $g$  à ses propres modules élastiques connus  $C_{ijkl}$  qui doivent d'abord être exprimés dans le système de coordonnées du polycristal, soit :

$$C_{ijkl}(g) = g_{ip} g_{jq} g_{kr} g_{lt} C_{pqrt}(g^0) \quad (62)$$

où les  $C_{pqrt}(g^0)$  sont les modules élastiques du grain dans son propre système de coordonnées, les  $C_{ijkl}(g)$  les modules élastiques du grain dans le système de coordonnées du polycristal. Ensuite, nous devons effectuer une moyenne pondérée de ces modules élastiques microscopiques à l'aide de la fonction de distribution d'orientations  $f$ . Dans le cas de l'hypothèse de Voigt [20], on suppose que les déformations microscopiques sont égales à la déformation macroscopique, nous avons donc :

$$\langle C_{ijkl} \rangle = \int C_{ijkl}(g) f(g) dg \quad (63)$$

Dans l'hypothèse de Reuss [21], on suppose les contraintes microscopiques égales à la contrainte macroscopique, nous avons :

$$\langle C_{ijkl} \rangle = \left[ \int S_{ijkl}(g) f(g) dg \right]^{-1} \quad (64)$$

où les  $S_{ijkl}(g)$  sont les coefficients de déformabilité microscopiques.

Comme pour le cas des polycristaux sans orientations préférentielles, les résultats de Voigt ou de Reuss sont différents. Ils ne représentent pas tout à fait les propriétés réelles du polycristal. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approches ont été considérées. Citons entre autres la méthode de moyenne géométrique de Matthies & Humbert (1993) [22] qui cherche à conserver la condition  $\langle C \rangle = \langle S \rangle^{-1}$ . Elle repose sur le fait que toutes les valeurs propres du tenseur des modules élastiques sont positives.

L'anisotropie élastique ou sismique d'un polycristal dépend donc de deux paramètres :

i) l'anisotropie élastique des cristaux qui le composent,

ii) l'existence d'orientations préférentielles.

Un polycristal dont les grains sont orientés aléatoirement ne présentera pas d'anisotropie élastique. Son anisotropie dépend de l'anisotropie des cristaux qui le composent et du niveau des orientations préférentielles.

### **3. 4 Elasticité et orientations préférentielles dans la Terre profonde**

La compréhension et l'interprétation, au niveau microscopique, des observations tridimensionnelles fournies par la sismologie, telles que les variations régionales et l'anisotropie des vitesses sismiques, demande une bonne connaissance de la minéralogie de la Terre profonde ainsi que :

i) les variations des modules élastiques pour chacun des minéraux de la Terre profonde sur toute la gamme de pression et température qui nous intéresse,

ii) leurs propriétés rhéologiques, c'est à dire leurs mécanismes de fluage et, le cas échéant, les orientations préférentielles qu'ils sont en mesure de développer.

Les résultats des calculs numériques basés sur des méthodes ab-initio, bien qu'ayant réalisé des progrès considérables, restent toujours sujets à caution.

L'étude de la rhéologie des minéraux dans les conditions de la Terre profonde est encore moins développée. La plupart des études consacrées à la Terre profonde reposent sur des matériaux analogues de ceux présents dans la Terre. Malheureusement, cette analogie s'est révélée peu efficace pour l'étude des propriétés rhéologiques, surtout dans le cas de la pérovskite [23], principal minéral du manteau inférieur.

## *Bibliographies*

- [1]: A. M. Dziewonski, D. L. Anderson. Phys. Earth Planet. Inter., **25**: 297-356, (1981).
- [2]: Sautter et Gillet, Les diamants, messagers de la Terre profonde. La recherche, **271** : 1238-1245,(1994).
- [3]: Ruoff et al. Rev. Sci, Instrum., **63(10)** : 4342-4348, (1992).
- [4]: T.S.Duffy & T.J.Ahrens.J. Geophys, Res, **100** : 529-542, (1995).
- [5]: T. Yagi. Et al. J. Geophys. Res, **90** :8784-8788,(1985).
- [6]: Y. Fei and H.K. Mao. Science, **266**: 1668-1680, (1994).
- [7]: L. S. Dubrovinskaria et al, Science, **289**: 430-432, (2000a).
- [8]: G.Masters, G. Laske, Eearth's Deep Interior, Mineral Physics, 63-87, Am Geophysics, (2000).
- [9]: S. Merkel et al. Journal of Geophysical Research, 107, B11, 2271, (2002).
- [10]: D. Mainpice, et al, p 237-264, American. Geophysics, Union, Washington, DC, (2000).
- [11]: J. P. Montagner & B. L. N. Kennelt, Geophys. J. Int, **125**, 229-248, (1996).
- [12]: J. P. Montagner, Appl, Geophysics, **151**: 223-256, (1998).
- [13]: J. M. Kendall. Investigating causes of D'' anisotropy in: The core mantle boundary region. M. Gurnis and Al, p 97-118, Am. Geophys, (1998).
- [14]: U. F. Kocks. C. Tome & H. R. Wenk, Texture and anisotropy, Cambridge Univ, Press, (1998).
- [15]: Jean-Philippe Château et al. *Contraintes, petites déformations, élasticité*, version( 2006).
- [16]: G. F. Davies, J. Phys, Chem, Soliuds, 35 : 1513-1520, (1974).
- [17]: N. C. Holmes et al. J. Appl, Phys, 66 : 2962-2967, (1989).
- [18]: B. B. Karki et al. Am. Mineral, 82:5-60, (1997a).
- [19]: Z. Hashin ,and S. Shtrikman, Journal of Mechanics and Physics of Solids, 10, 343- 352 (1962).
- [20]: S. Matthies and M. Humbert. Phys. Stat. sol. (b), 177:K47-K50, (1993).
- [21]: A. Reuss. Z. Angew. Math. Mech., **9**:49-58, (1929).
- [22]: S. Matthies & M. Humbert. Phys. stat. sol. (b), **177** :47-50, (1993).
- [23] : J. M. Besson. J. C. Chervin & J. Peyronneau, Eds, chapitre IV, pages 71-103. CNRS, (1997).

## 1. Généralités

### 1.1 Les types de liaisons interatomiques

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux découlent directement de leur structure atomique et de la nature des liaisons entre les atomes. On distingue cinq familles de liaisons interatomiques [1] :

- **liaison ionique** : que l'on trouve par exemple dans les céramiques (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou dans les cristaux ionique (Na Cl, CsCl).

- **liaison covalente** : qui se rencontre dans les polymère et le diamant (liaison carbone-carbone) et également dans les semi-conducteurs utilisés en microélectronique Si, Ga, GaAs.

- **liaison métallique** : caractéristique des métaux (Cu, Al, Ag, Na, Fe, Mo,..).

A ces trois liaisons fortes s'ajoutent deux liaisons plus faibles :

- **liaison de Van der Waals** : à l'origine de la cohésion des cristaux de gaz rares (Ar, Ne, Kr).

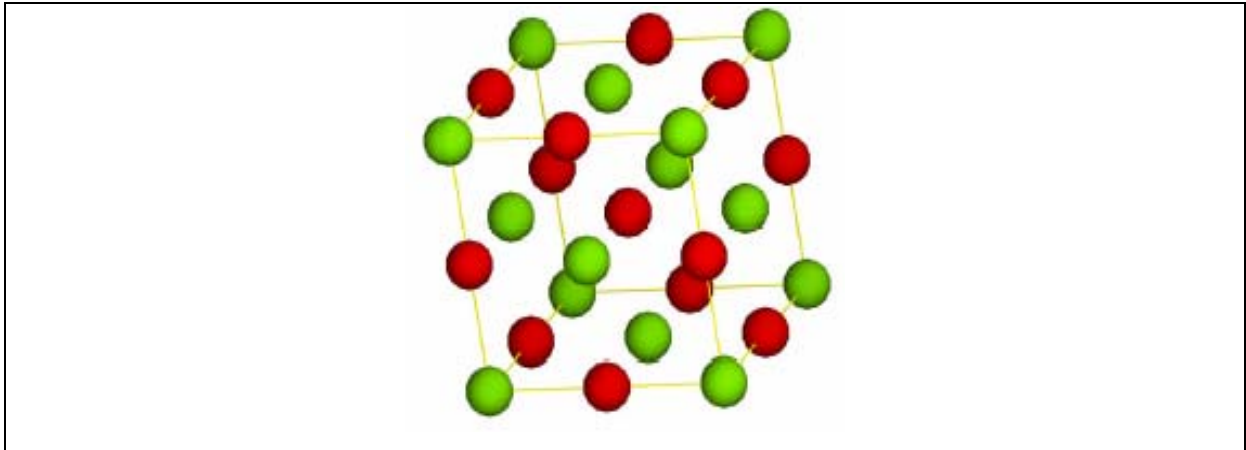
- **liaison hydrogène** : responsable de la cohésion de la glace et que l'on rencontre également entre chaînes de polymères.

### 1.2 La phase B1 (NaCl)

La structure de chlorure de sodium NaCl, est illustrée par la **Figure1**. Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées d'un atome Na et un atome Cl séparés par une demi diagonale du cube [2]. On retrouve quatre fois cette base dans chaque maille élémentaire où les positions d'atome sont :

Na : 000,  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0,  $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ , 0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ .

Cl :  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ , 0  $\frac{1}{2}$  0, 0 0  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  0 0.



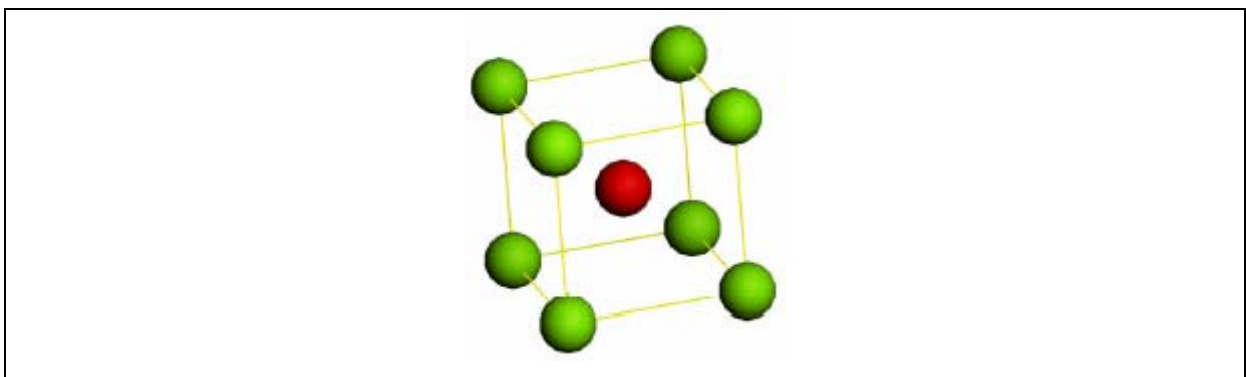
**Figure 1** : structure cristalline de chlorure de sodium (NaCl).

donc chaque atome est entouré de six atomes de l'autre espèce.

l'oxyde de magnésium (MgO) possède la structure de NaCl à l'ambiante et à pression nulle, son paramètre de maille est  $a = 4.2\text{\AA}$ .

### 1.3 La phase B2 (CsCl)

La structure de Chlorure de césium CsCl, est illustrée par la **Figure 2**. Le réseau de Bravais de CsCl est le cubique simple (C.S), avec une molécule par maille élémentaire, les atomes étant placés aux positions de la structure cubique à corps centré :



**Figure 2** Structure cristalline de chlorure de césium (CsCl).

Cs : 0 0 0.

Cl :  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ .

Chaque atome est au centre d'un cube de huit atomes de l'autre espèce, donc le nombre de coordination est huit.

## 2. Introduction

Le périclase, MgO, est le pole magnésien pur de la magnésiowuustite, qui constitue 10 à 20% du manteau inférieur. Il présente une structure de type NaCl jusqu'à de très hautes pressions et températures (Duffy et al, 1995[3], Duffy & Ahrens, 1995 [4], Dewaele et al, 2000 [5]), et ses propriétés ont été particulièrement bien étudiées :

- son équation d'état a été mesurée sur tout le domaine de pression et presque tout le domaine de température du manteau inférieur (Speziale et al, 2001 [6]).

- ses modules élastiques ont été mesurés jusqu'à 50 GPa à température ambiante (Weidner (1998) [7], Yoneda, 1990 [8], Shen et al, 1998a [9], Reichmann et al, 1998 [10], Sinogeikin & Bass, 2000 [11], Zha et al, 2000 [12], Merkel et al (2002) [13]), jusqu'à 1800 K à pression ambiante (Isaak et al. 1989 [14] ,Sinogeikin & Bass 2000 [11]), et jusqu'à 8 GPa et 1600 K (Chen et al., 1998 [15]). On trouve aussi des calculs ab-initio jusqu'aux conditions de pression du manteau inférieur (Mehl et al. 1986 [16], Isaak et al, 1990 [17], Karki et al, 1997a [18], 1999 [19], Stixrude, 2000 [20], Oganov et al (2003) [21], Baltache et al (2004) [22], Alfé et al (2005) [23]).

- sa limite élastique a été étudiée à basse pression et haute température (Paterson & Weaver, 1970 [24]), à température ambiante et haute pression (Bridgman 1937 [25], Kinsland & Bassett 1977 [26], Meade & Jeanloz 1988 [27], Duffy et al. 1995 [3], Uchida et al. 1996a [28]), et à pression moyenne et haute température (Weidner et al, 1994 [29]).

- ses mécanismes de déformation ont été étudiés à basse pression et haute température (Weaver & Paterson, 1969 [30], Paterson & Weaver, 1970 [24]), et sur des échantillons trempés d'expériences à haute pression en cellule diamant (Meade & Jeanloz, 1988 [27]).

### 3. Equation d'état à T=0K

#### 3.1 Calculs DFT-GGA

Dans cette section nous présentons les calculs de premier principe de l'EOS (Equation Of State) pour la transition de la phase B1 vers la phase B2 de MgO à T=0K. Nos calculs sont basés sur la DFT, en utilisant la GGA pour l'énergie de l'échange-corrélation. Dans nos calculs, les pseudopotentiels sont utilisés pour décrire les électrons du cœur (1s, 2s, 2p pour Mg, 1s pour O).

#### 3.2 L'équation d'état de Birch-Mernaghan

Nous avons adaptés les données de la pression-volume calculés pour l'équation d'état de Birch-Mernaghan (BM), Birch, 1986[31] d'ordre cinq

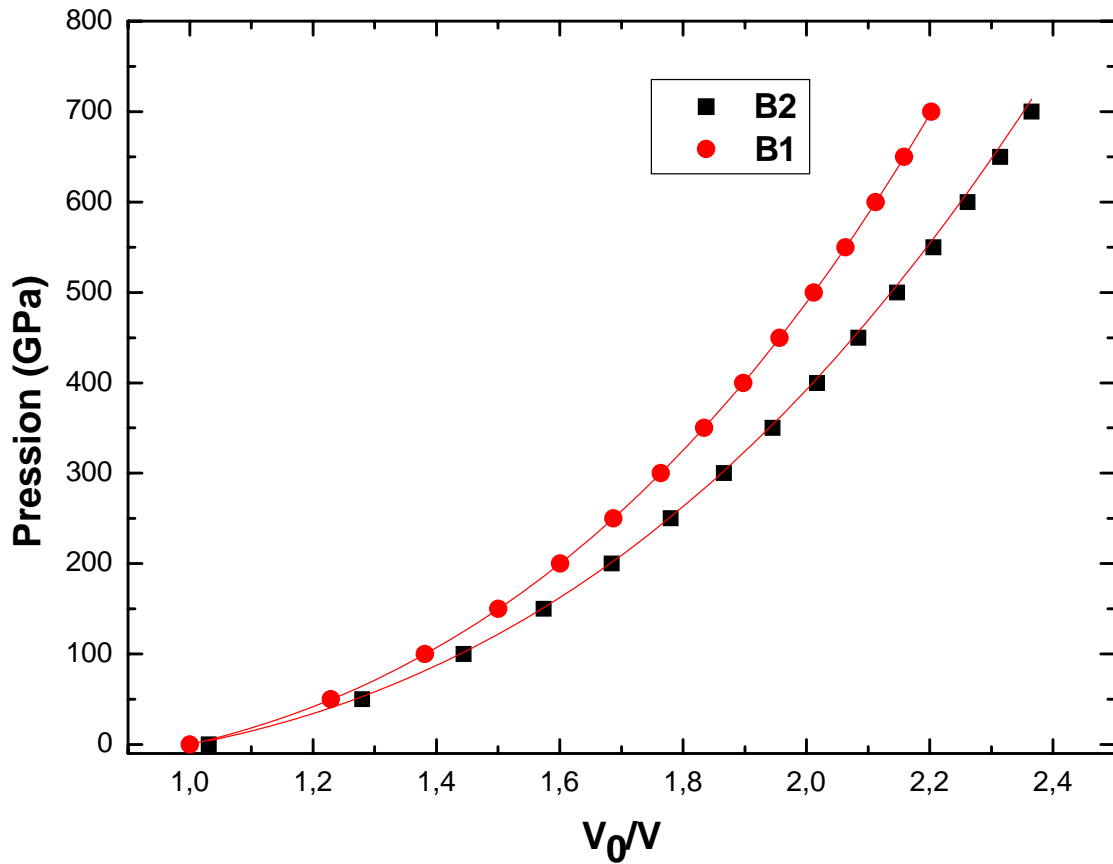
$$p = 3B_0 f (1 + 2f)^{5/2} (1 + a_1 f + a_2 f^2 + a_3 f^3) \quad (1)$$

$$f = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right], \quad (2)$$

$$a_1 = \frac{3}{2} (B'_0 - 4), \quad (3)$$

$$a_2 = \frac{3}{2} \left( B_0 B''_0 + B'_0 (B'_0 - 7) + \frac{143}{9} \right), \quad (4)$$

$$a_3 = \frac{1}{8} \left[ 9B_0^2 B'''_0 + 12(3B'_0 - 8) B_0 B''_0 + \left( (3B'_0 - 16)^2 + 118 \right) B'_0 - \frac{1888}{3} \right] \quad (5)$$



**Figure 3** : Pression en fonction de  $V_0/V$  pour la phase B1 (les cercles) et la phase B2 (les carreaux). Les lignes sont le fit de l'équation d'état de Birch-Murnaghan : l'équation (1).

où  $V_0$  c'est le volume à pression nulle,

$$B_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6) : \text{c'est le module de compression isothermique (calculé à } V_0),$$

$B_T'$  et  $B_T''$  indiquent la première et la deuxième dérivée du module de compression en fonction de la pression (évaluées à  $V_0$ ).

Les quatre paramètres ( $V_0$ ,  $B_0$ ,  $B_0'$  et  $B_0''$ ) dans cette EOS sont représentés dans le **Tableau 1**, avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. La ligne qui traverse les points dans la **Figure 3** montre le fit de l'équation d'état BM.

Les données expérimentales comme il est représenté dans le **Tableau 1** par Jackson et al, 1982 [32] ont été obtenues par les mesures ultrasoniques pour les pressions jusqu'à 3GPa quelques valeurs à haute pression pour le module de compression et sa dérivée par rapport à la



pression ont été convertis des conditions d'adiabatique aux conditions isothermiques. Nous montrons aussi des résultats plus récents par Duffy et al [3] obtenues par la diffraction de rayon X en cellule à enclume diamant. Ils trouvent que la haute valeur du module de compression est due à la force du cisaillement statique. La valeur expérimentale pour  $V_0$  est prise de Mao et Bell, 1979 [33], les travaux de H. Baltache et al (2004) [22] plus récents utilisent la méthode du « full potentiel linearized augmented plane wave » les résultats sont plus proches dans la phase B1 que la phase B2.

Nous avons aussi fité les données pression-volume de la phase B2 avec l'équation d'état BM. Les résultats sont représentés dans le **Table 2**. Malheureusement, à très haute pression, il n'y a pas des travaux expérimentaux pour la comparaison.

**Tableau 1** : Les paramètres d'EOS pour B1 (NaCl) de MgO :

	$V_0(A^{03})$	$B_T(GPa)$	$B_T'$	$B_T''$	$B_T'''$
Théorie					
Nos calculs	18.71	$157.07 \pm 1.69$	$4.01 \pm 0.09$	$-0.023 \pm 0.003$	$0.001 \pm 0.0002$
qMS-Q FF <sup>a</sup>	18.60	$160.1 \pm 1.5$	$4.5 \pm 0.04$	$-0.035 \pm 0.01$	$0.0027 \pm 0.0004$
DFT-LDA <sup>b</sup>	19.20	159.7	4.25	-0.026	
LAPW <sup>c</sup>	18.08	172	4.09		
PIB <sup>d</sup>	18.59	184.6	4.09	-0.02	
qMS-Q FF <sup>e</sup>	18.80	$151.5 \pm 1$	$4.6 \pm 0.5$	$-0.03 \pm 0.007$	$0.0025 \pm 0.0003$
FP-LAPW <sup>h</sup>	18.4	171	4.29		
Expérimentals					
Ultrasound <sup>f</sup>	18.68	$160 \pm 0.2$	$4.15 \pm 0.1$		
Diamand anvile <sup>g</sup>		$177 \pm 4$	$4.0 \pm 0.1$		

Référence <sup>a,e</sup> : [31].

Référence <sup>b</sup>: [18].

Référence <sup>c</sup> : [16].

Référence <sup>d</sup> : [17].

Référence <sup>f</sup> : [32].

Référence <sup>g</sup> : [3].

Référence <sup>h</sup> : [22]

**Tableau 2 :** Les paramètres d'EOS pour B2 (CsCl) de MgO :

	$V_0(A^{03})$	$B_T(GPa)$	$B_T'$	$B_T''$
<b>Nos calculs</b>	18.15	$130 \pm 3.67$	$4.04 \pm 0.12$	$-0.027 \pm 0.003$
DFT-GGA <sup>a</sup>	18.2	$145.5 \pm 1$	$4.05 \pm 0.1$	$-0.0215 \pm 0.004$
qMS-Q FF <sup>a</sup>	18.46	$136.9 \pm 1$	$4.5 \pm 0.1$	$-0.03 \pm 0.005$
FP-LAPW <sup>h</sup>	17.65	163	3.396	

Référence<sup>a</sup> : [45].

Référence<sup>h</sup> : [22]

## 4. La transition de phase

### 4.1 Transition de phase avec changement de structure

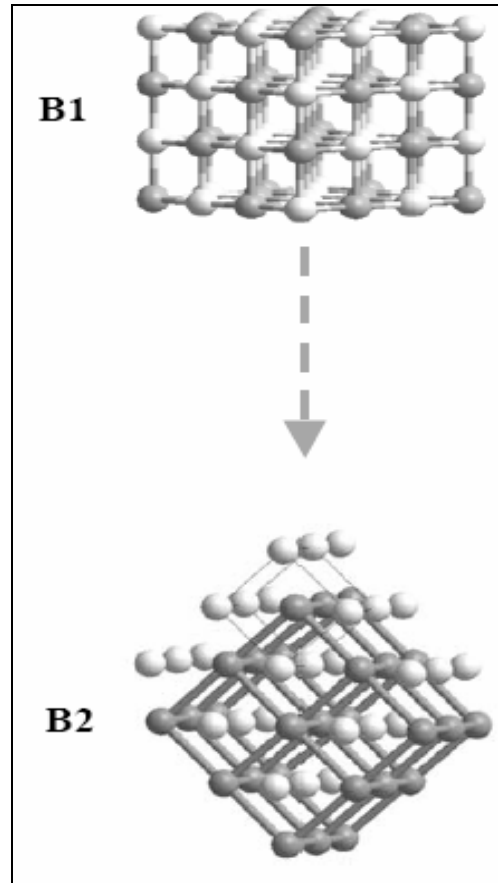
Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase qui est associée à un changement de structure : au cours de la transition, l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal. On dit que ce sont des transitions structurales. Ce changement, ou cette rupture, de symétrie se caractérise par le passage d'une phase à haute symétrie à une autre phase de plus basse symétrie qui est provoquée par le déplacement d'atomes du solide.

### 4.2 Introduction de transition de phase B1-B2

Ces dernières années, une attention considérable a été consacrée pour comprendre la transition de phase induite par la pression de la structure B1(NaCl) vers la structure B2(CsCl) qui résulte d'un changement dans le nombre des coordonnées de 6 à 8.

La transition B1-B2 est d'intérêt considérable, c'est un modèle de transformation de la structure. Elle a été expliquée principalement par le mécanisme de Burger : c'est un modèle proposé initialement par Shoji & Kristallogr, 1931 [34] et par la suite modifiée par Bürger

et al, 1951 [35]. En commun avec beaucoup de littérature, il implique une augmentation simultanée de la maille élémentaire de B1 et un changement dans le paramètre de maille due à l'augmentation de la pression.



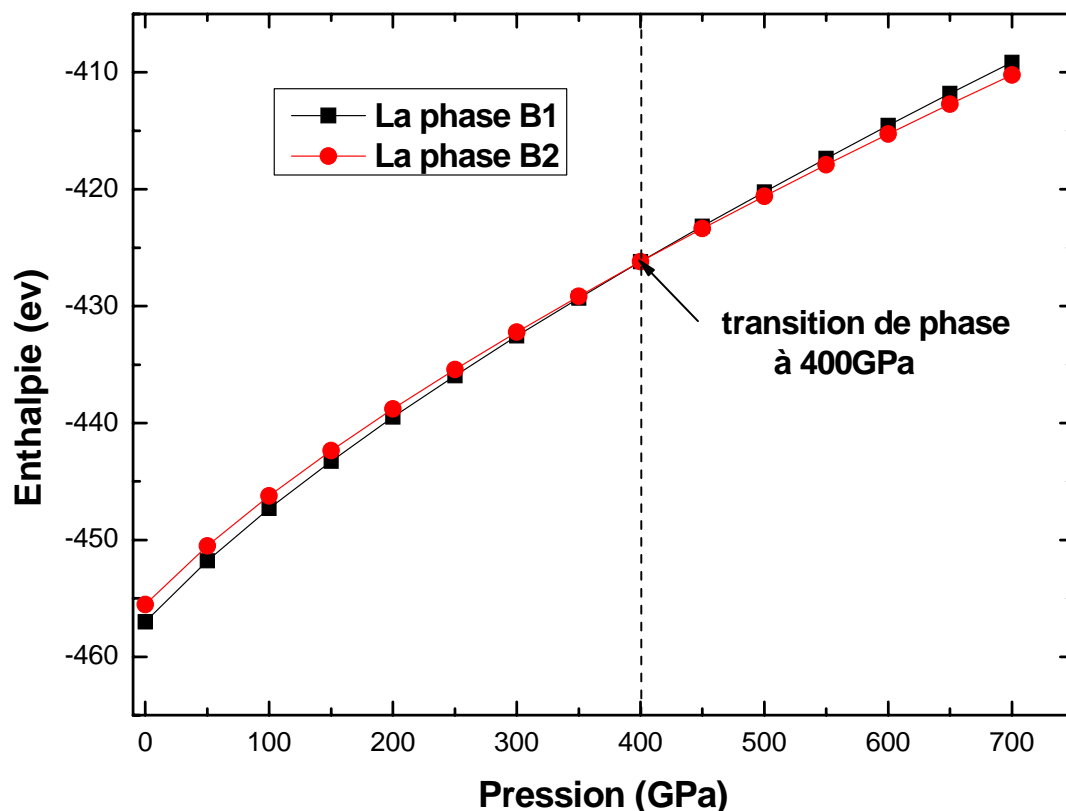
**Figure 4 : mécanisme de transition de phase B1-B2**

Un des aspects les plus intéressants de la chimie du cristal aux hautes pressions et températures impliquent une transition de phase qui est accompagnée par les changements dans les propriétés physiques et chimiques des phases impliquées. Les transitions de phase sont très importantes dans les études de l'intérieur du manteau terrestre parce qu'ils impliquent des changements dans les propriétés élastiques et les densités de minéraux qui peuvent être détectée par l'analyse des ondes sismiques créées par les tremblements de terre et donc donner des informations sur la structure intérieure de la terre.

Le but de la physique minérale est d'étudier les transitions de phase dans le laboratoire et d'essayer de comprendre pourquoi elles ont lieu sous des conditions spécifiques de pression,

température, et composition variables. Les transitions de phase sont décrites généralement comme des reconstructions, et des transformations thermodynamiques du premier ordre ou du deuxième ordre (Buerger 1951) [35]. La définition fondamentale d'une transition ou reconstruction implique brisement d'attaches et peut varier d'un changement relativement subtil dans une structure très différente. Par contraste, une transition du déplacement est une transition qui n'implique pas des brisements d'attaches existantes, ni création de nouveaux, mais implique seulement un changement des places atomiques, peut-être avec un changement de la symétrie.

Pour vérifier le changement de phase B1-B2 dans MgO, nous avons calculé l'enthalpie ( $E + PV$ ) de la maille primitive de deux ions de MgO dans les deux structures de B1(NaCl) et B2(CsCl) comme une fonction de pression de 0 à 700 GPa. L'intersection de deux courbes implique que la transition de phase B1-B2 dans MgO se produit à 400GPa.



**Figure 5** : les deux courbes illustrent le calcul d'enthalpie libre en fonction de la pression, l'intersection des deux courbes donne la pression de transition B1-B2 à 400GPa.

**Table3** : Comparaison de nos calculs avec d'autres travaux :

Methodes	Ptr(Gpa)
<b>Calcul de GGA</b>	
-GGA-PAW	509[21]
-GGA-ECP onde plane	489[21]
-GGA-ECP onde plane	664[38]
-GGA-ECP onde plane	400[31]
-GGA-LCAO	515[39]
-GGA-LCAO	418(PW91)[40]
<b>Calcul de Hartree-Fock(HF)</b>	
HF-LCAO	712[39]
HF-LCAO	220[41]
<b>Autre méthodes</b>	
Ref [18]	451
Ref [16]	510
Ref [17]	486
Ref [36]	580
Ref [37]	1050

En accord avec les autres calculs (**Tableau 3**), MgO est supposé se transformer du B1 au B2 aux plus hautes pressions comme les autres oxydes alcalins terrestres à cause du petit rapport entre le rayon de cation et l'anion. Notre valeur calculée est beaucoup plus petite que les pseudopotentiels antérieurs en évaluant 1050GPa [37] et beaucoup plus grande que celle prédite par d'autres calculs comme ([41]); cependant, elle est en bon accord avec les résultats de LAPW et PIB ([16], et [31]).

Aucune évidence expérimentale pour l'existence du changement de phase B1 - B2 pour MgO n'a été trouvée jusqu'à 227GPa comme dans les travaux de Silver (1988) par la méthode de cellule diamant ([42]), et montre une stabilité remarquable de MgO dans la phase B1. Donc, pour l'étude expérimentale et théorique ; la structure de B1 observée pour MgO paraît être stable partout dans le manteau terrestre.

## 5. Critères de la stabilité généralisés

Comme nous mentionnons les critères de la stabilité basés sur les constantes élastiques sont seulement valides pour le cas spécial de contrainte nulle. Pour généraliser les critères de la stabilité dans le cas de contrainte différente à pression nulle, on peut formuler les conditions de la stabilité en terme de coefficient de la raideur élastique qui décrivent les relations de la contrainte-déformation à contrainte finie [18,37]. Le tenseur de la raideur élastique est défini comme suit :

$$B_{ijkl}(X) \equiv \left( \frac{\partial \sigma_{ij}(x)}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_X \quad (7)$$

où  $\sigma_{ij}$  est la contrainte appliqué et  $\varepsilon_{kl}$  c'est le tenseur de la déformation.

X et x sont les coordonnées avant et après la déformation, respectivement. Pour la pression hydrostatique et un cristal cubique nous avons

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2}P(2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (8)$$

où  $C_{ijkl}$  sont les constantes élastiques évaluées et P c'est la pression appliquée.

Le tenseur de la raideur élastique donne la généralisation du tenseur des constantes élastiques à zéro pression pour le cas de toute contrainte arbitraire.

Finalement, pour un cristal cubique soumis à une pression hydrostatique, les critères de la stabilité généralisés on analogie avec le critère de contrainte nulle conventionnelle :

$$M_1 = (C_{11} + 2C_{12})/3 + P/3 > 0 \quad (9)$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0 \quad (10)$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12}) - P > 0 \quad (11)$$

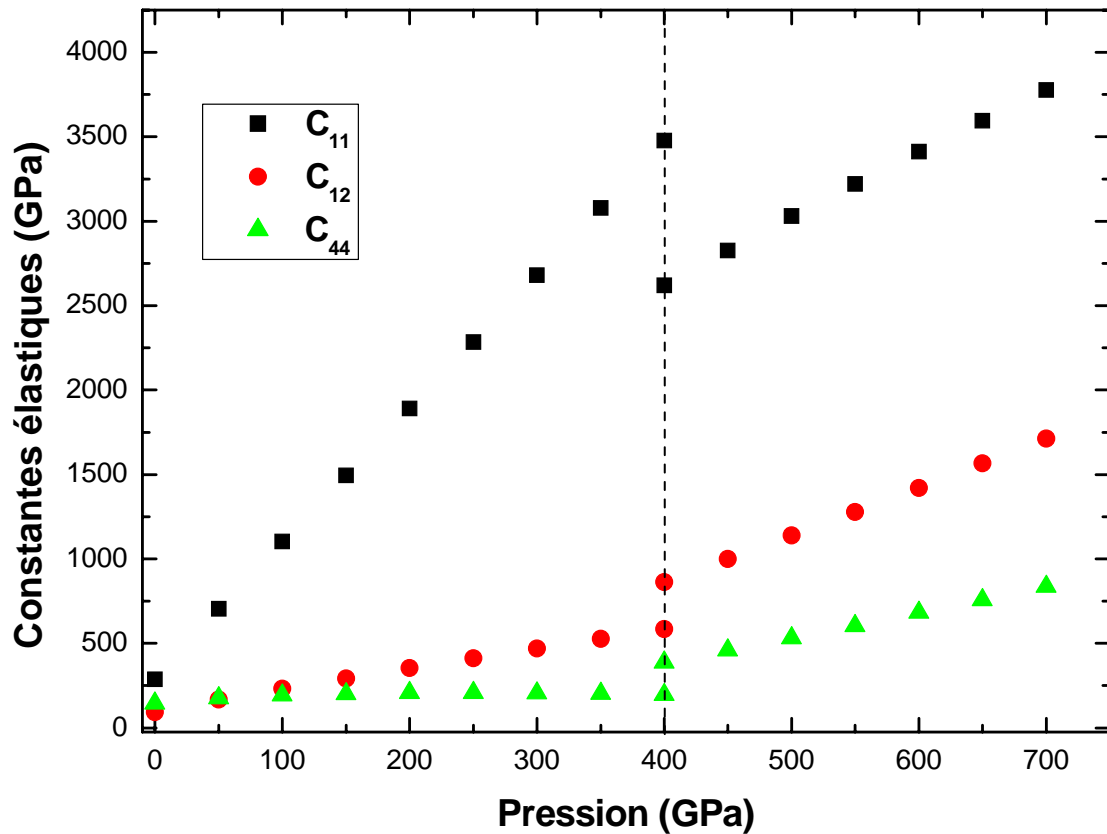
A pression nulle M1, M2 et M3 deviennent:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0.$$

Donc d'après nos calculs à pression nulle les conditions de stabilité sont satisfaites.

## 6. Elasticité de MgO sous pression

### 6.1 Calculs des constantes élastiques



**Figure 6 :** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en fonction de la pression.

Les  $C_{ij}$  augmentent linéairement avec la pression. On observe un saut à la pression de transition de phase (400GPa), mais dans les deux phases la croissance des  $C_{ij}$  est quasi-linéaire.

-Dans toute la gamme de la pression de 0 à 700 GPa, ( le  $C_{11}$  étant le module relatif à la compression suivant l'axe [100]).

-A zéro GPa on a  $C_{11} > C_{44} > C_{12}$  mais à partir de 50GPa on a  $C_{11} > C_{12} > C_{44}$ ,

Ce qui indique qu'à partir de 50GPa, le cisaillement suivant le plan (100) est le plus facile, et dans la phase B1 plus que dans la phase B2 (le  $C_{44}$  étant le module relatif au cisaillement suivant le plan (100)).

A pression nulle nos valeurs des modules élastiques sont comparables avec les valeurs expérimentales de Jackson et Niesler (1982) [30] et de Isaak et al (1989) [14] et des travaux théoriques de Karki et al [18], comme le montre le Tableau 4 :

**Tableau 4** : Comparaison des constantes élastiques avec d'autres méthodes

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	<b>B</b>	<b>G</b>	$V_P$	$V_S$
<b>Nos calculs</b>	<b>286.6</b>	<b>93.17</b>	<b>144.87</b>	<b>157.65</b>	<b>120.84</b>	<b>9.44</b>	<b>5.81</b>
<b><sup>a</sup>Ref</b>	<b>291</b>	<b>91</b>	<b>139</b>	<b>158</b>	<b>122</b>	<b>9.58</b>	<b>5.91</b>
<b>Ultrasonique</b>	<b>296.8</b>	<b>95.3</b>	<b>155.8</b>	<b>162.5</b>	<b>130.8</b>	<b>9.71</b>	<b>6.05</b>
<b>Résonance</b>	<b>299</b>	<b>96.4</b>	<b>157.1</b>	<b>163.9</b>	<b>131.8</b>	<b>9.73</b>	<b>6.06</b>

à pression nulle :

<sup>a</sup>Ref : [18]

Ultrasonic data: Ref [30].

Resonance data: Ref [14].

Pour des pressions inférieures à 160 GPa les valeurs restent toujours très comparables mais il n'y a pas de valeurs au dessus de cette pression pour comparaison.



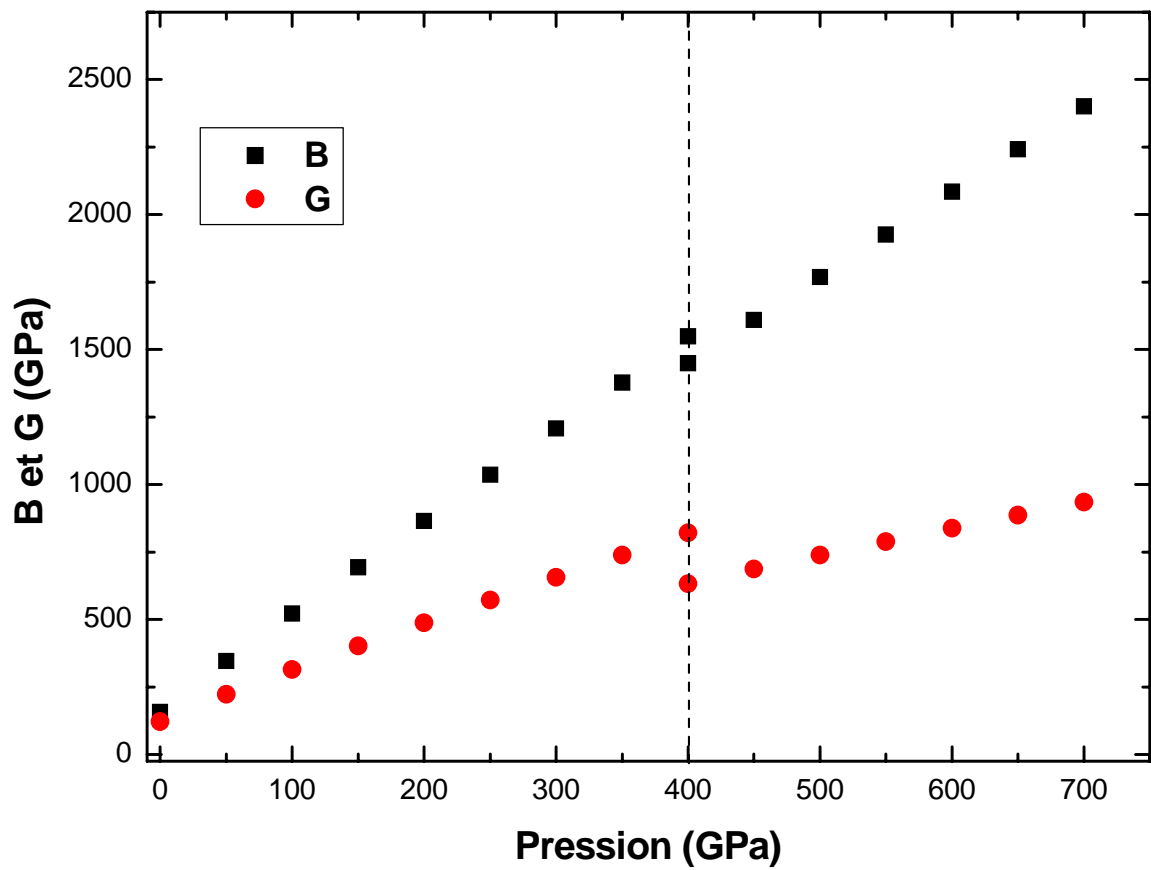
## 6. 2 Module de compression B et module de cisaillement G

- Le module de compression  $B$  est défini comme étant la résistance du matériau à une compression uniforme. Comme nous avons formulé au chapitre 1 :  $B = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  ou

encore  $B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$  (formule 58 Chapitre 1)

- Le module de cisaillement  $G$  décrit la réponse du matériau au cisaillement. Nous avons défini  $G$  par les formules 55, 56 et 57 du chapitre 1  $G = \frac{G_R + G_V}{2}$  .

Où  $G_R$  est le module de cisaillement effectif de Reuss et  $G_V$  est le module de cisaillement effectif de Voigt.



**Figure 7 : Variation des deux modules B et G en fonction de la pression.**

On remarque sur la courbe une discontinuité au point de transition (400GPa), plus grande pour  $G$  que pour  $B$  ceci est probablement dû à la variation de  $C_{44}$  dans la phase B2 plus que dans la phase B1. Les valeurs de  $B$  sont données directement par le logiciel CASTEP par contre les valeurs de  $G$  sont calculées d'après les formules citées.

Les deux courbes sont quasi-linéaires dans les deux phases et on remarque toujours un très bon accord avec tous les travaux où les calculs ou mesures sont hydrostatiques à très basse pression et à pression nulle, comme dans les travaux de :Karki et al (1997) [18] (LDA pseudopotentiel (PWW.LDA)), Chang and Cohen(1984) [37] (theoretical calculation based on first-principles pseudopotentiel), Bukowinski (1985) [43] (the linearised augmented plane wave calculation with LDA), Mehl et Cohen (1988) [16] (linearized augmented plane wave), Isaak et al(1990) [17] (ab-initio potential induced breathing PIB) et Zhang et Bukovinski

(1991) [36] (PIB models) et les travaux expérimentaux de : Jackson et Niesler (1982) [32] (ultrasonic data), Duffy et Ahrens (1995) [4], Zha et al (2000) (Brillouin spectroscopy) [12], Merkel et al (2002) (x-ray diffraction) [13], Isaak et al (1989)(résonance data) [14].

Pour la phase B2 le Tableau 5 regroupe tous les résultats existants.

On remarque une certaine dispersion des résultats, ceci est sûrement due à la méthode de calcul.

**Tableau 5 : comparaison des valeurs du module de compression de la phase B2 avec les travaux existants :**

référence	méthode	B (GPa) Phase B2
Notre travail	GGA (PBW91)	130
Causa [41]	HF	193
I. E. Juffe (2000) [39]	LDA	169.8
	GGA	152.6
Baltache (2004) [22]	LDA (FP-LAPW)	163

### 6.3 Les vitesses sismiques

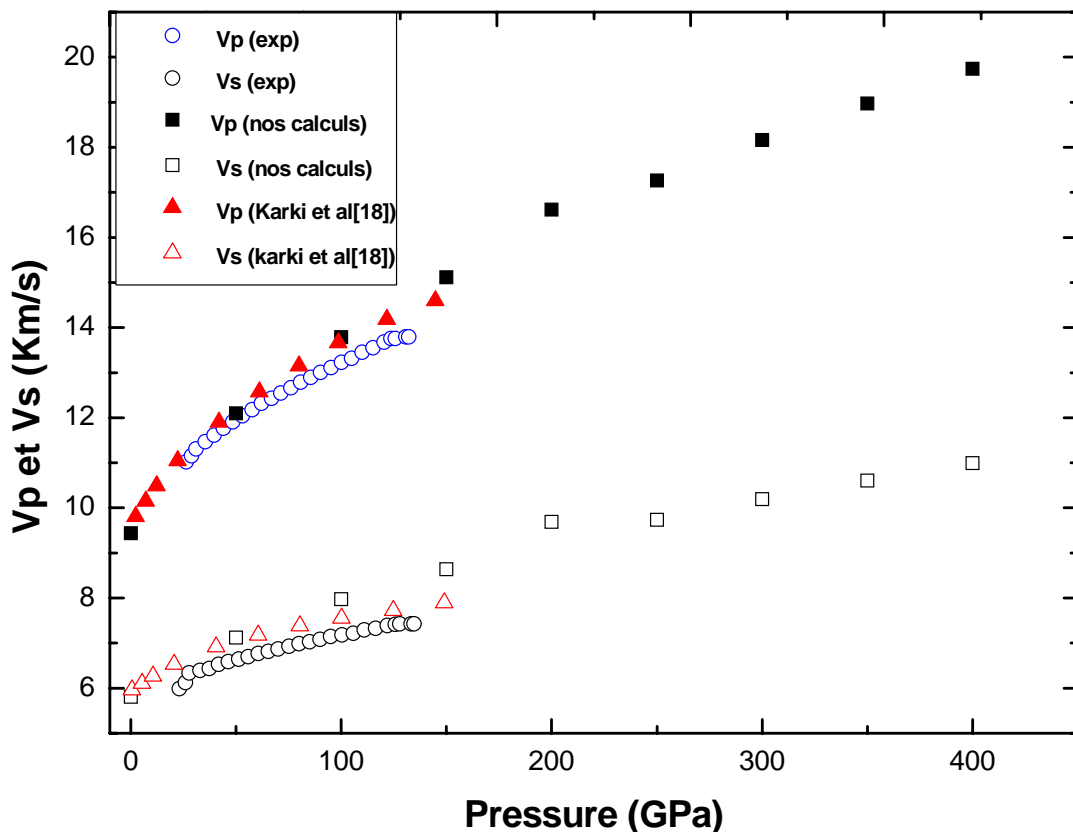
Nous avons calculé la vitesse d'onde longitudinale  $V_P$  et la vitesse d'ondes de cisaillement  $V_S$ , respectivement :

$$V_P = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (12)$$

$$\text{et } V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (13)$$

où  $\rho$  est la densité du minéral.

Nous avons tracé les valeurs de  $V_p$  et de  $V_s$  en fonction de la pression sur la figure 8 pour la phase B1. Nous avons reporté aussi sur cette figure, les valeurs théoriques de Karki et al (1997) [18] et les valeurs expérimentales de Dziewinski et al (1981) [44]. On observe en général un très bon accord. Les valeurs expérimentales sont un peu plus faibles de 7% ceci peut être due aux conditions de mesure des vitesses dans la magnesiowutite (Mg,Fe)O qui contient du fer qui subit à des pressions proches de 67GPa une transition de phase qui peut affecter les mesures (Oganov (2003) [21], et à l'effet de la température qui est très important dans le manteau inférieur (2000-3000K) alors que nos calculs sont à 0k.

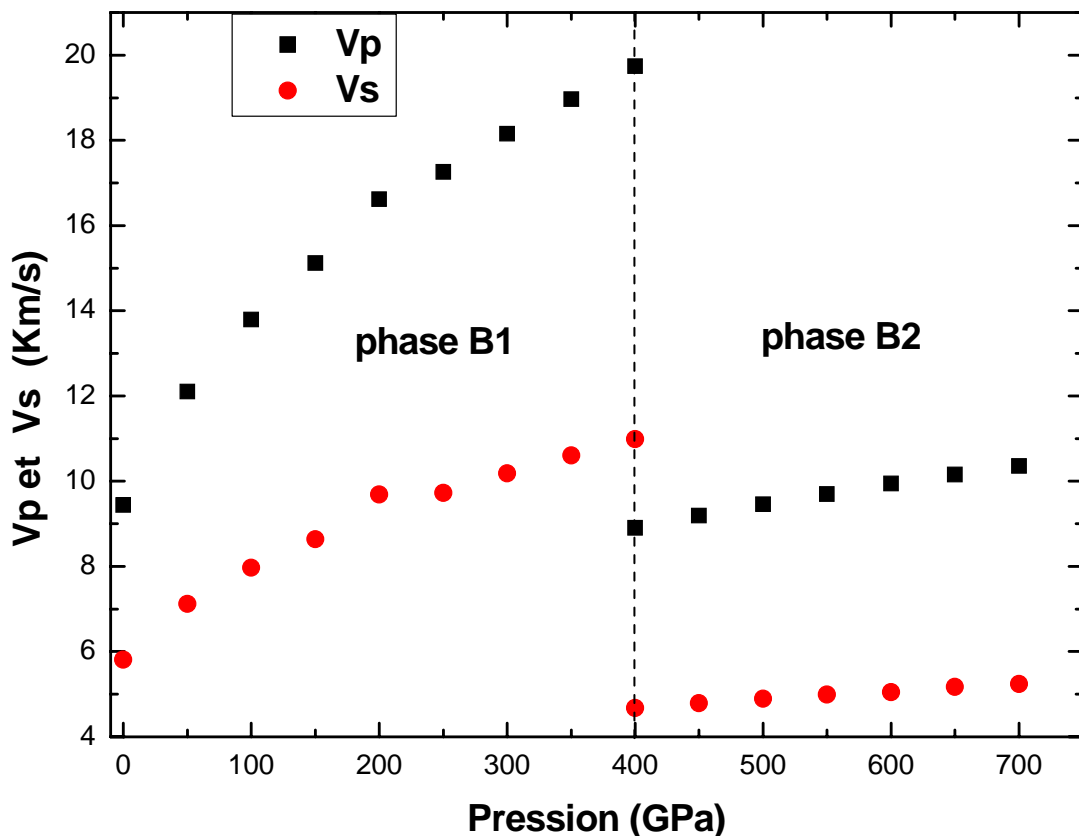


**Figure 8** : les vitesses de propagation des ondes de compression  $V_p$  et les ondes de cisaillement  $V_s$  de MgO en fonction de la pression.

La Figure 9 regroupe les vitesses  $V_p$  et  $V_s$  en fonction de la pression pour les deux phases B1 et B2.

- A la pression de transition, un saut très important est observé pour  $V_p$  et  $V_s$ .
- Dans les deux phases, l'onde de compression (P) est plus rapide que l'onde de cisaillement (S) et dans la phase B1 beaucoup plus que dans la phase B2 ceci est clairement due à la petitesse de  $C_{44}$  par rapport à  $C_{11}$  et  $C_{12}$  et à la densité qui augmente avec l'augmentation de la pression.

A la pression de transition, un saut très important est observé pour  $V_p$  et  $V_s$ , dans les deux phases, l'onde de compression (P) est plus rapide que l'onde de cisaillement (S) et dans la phase B1 beaucoup plus que dans la phase B2 ceci est clairement due à la petitesse de  $C_{44}$  par rapport à  $C_{11}$  et  $C_{12}$  et à la densité qui augmente avec l'augmentation de la pression.



**Figure 9** : Les vitesses  $V_p$  et  $V_s$  des deux phases en fonction de la pression .

Les vitesses sismiques sont des ondes élastiques. Elles se propagent dans l'espace à trois dimensions. Pour étudier leur variation avec les directions de propagation nous avons choisi trois directions distinctes [100], [110] et [111].

Pour calculer la valeur d'une vitesse suivant une direction donnée on utilise l'équation de Christoffel qui est :

$$C_{ijkl} n_j n_k U_i^0 = \rho v^2 U_i^0 \quad (14)$$

$T_{il} = C_{ijkl} n_j n_k$  étant le tenseur de propagation de l'onde

$$T_{il} U_i^0 = \rho v^2 U_i^0 \quad (15)$$

La vitesse d'onde est donc la valeur propre du tenseur de propagation ( $\rho v^2$ ) : c'est la vitesse de propagation d'une onde suivant la direction  $\vec{n}$  dans un cristal de composante élastique  $C_{ijkl}$

Nous avons donc à résoudre le déterminant :

$$\left| T_{il} - \rho v^2 \delta_{il} \right| = 0 \quad (16)$$

Pour les cristaux cubiques l'équation (16) s'écrit:

$$\begin{vmatrix} C_{1jk1} n_j n_k - \rho v^2 & C_{1jk2} n_j n_k & C_{1jk3} n_j n_k \\ C_{2jk1} n_j n_k & C_{2jk2} n_j n_k - \rho v^2 & C_{2jk3} n_j n_k \\ C_{3jk1} n_j n_k & C_{3jk2} n_j n_k & C_{3jk3} n_j n_k - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

Le développement complet donne :

$$C_{1jk1} n_j n_k = C_{11} n_1^2 + C_{44} (n_2^2 + n_3^2) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} C_{1jk2} n_j n_k &= C_{1112} (n_1^2) + C_{1122} (n_1 n_2) + C_{1132} (n_1 n_3) + C_{1212} (n_2 n_1) + C_{1222} (n_2^2) + \\ &C_{1232} (n_2 n_3) + C_{1312} (n_3 n_1) + C_{1322} (n_3 n_2) + C_{1332} (n_3^2) \end{aligned} \quad (19)$$

Passons de l'écriture tensorielle à l'écriture matricielle avec le changement:

$$11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3, \quad (23,32) \rightarrow 4, \quad (13,31) \rightarrow 5, \quad (12,21) \rightarrow 6$$

Et sachant que la matrice pour le système cubique ne possède que 3 constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , on a :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, \quad C_{44} = C_{55} = C_{66}, \quad C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}. \quad (20)$$

$$C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = 0.$$

$$\Rightarrow C_{1jk2} = C_{12}(n_1 n_2) + C_{44}(n_1 n_2) \quad (21)$$

Après le calcul de tous les termes, on obtient les termes suivant :

$$\begin{vmatrix} C_{11}n_1^2 + C_{44}(n_2^2 + n_3^2) - \rho v^2 & (C_{12} + C_{44})n_1 n_3 & (C_{12} + C_{44})n_1 n_3 \\ (C_{12} + C_{44})n_1 n_2 & C_{11}n_2^2 + C_{44}(n_1^2 + n_3^2) - \rho v^2 & (C_{12} + C_{44})n_2 n_3 \\ (C_{12} + C_{44})n_1 n_3 & (C_{12} + C_{44})n_2 n_3 & C_{11}n_3^2 + C_{44}(n_1^2 + n_2^2) - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

Si l'onde est de la forme d'un onde progressive:  $U_i = U_i^0 e^{i(n_1 x + \omega t)}$  (23)

Suivant la direction [100] :

$$n_1 = 1 \text{ et } n_2 = n_3 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} C_{11} - \rho v^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{44} - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

$$\Rightarrow (C_{11} - \rho v^2)(C_{44} - \rho v^2)^2 = 0 \quad (25)$$

L'équation admet trois solutions :

$$V_p = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_{s_{1,2}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \quad (26)$$

Même procédure pour les directions [110] et [111].

Suivant la direction [110] :  $n_1 = n_2 = 1$  et  $n_3 = 0$

$$V_p = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2.C_{44}}{2.\rho}} \quad (27)$$

$$V_{s,1} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{Et} \quad V_{s,2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{\rho}} \quad (28)$$

Suivant la direction [111] :  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$

$$V_p = \sqrt{\frac{C_{11} + 2.C_{12} + 4.C_{44}}{3.\rho}} \quad \text{Et} \quad V_{s,1,2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3.\rho}}. \quad (29)$$



**Tableau 6** : Variation des vitesses sismiques  $V_p$  et  $V_s$  en fonction de la pression pour les trois directions [100], [110] et [111]:

		[100]		[110]			[111]	
<b>P</b> (GPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_p$ (Km/s)	$V_{s1,s2}$ (Km/s)	$V_p$ (Km/s)	$V_{s1}$ (Km/s)	$V_{s2}$ (Km/s)	$V_p$ (Km/s)	$V_{s1,s2}$ (Km/s)
0	3,57	8,95	6,36	9,67	6,36	7,35	9,90	5,61
50	4,39	12,67	6,34	11,81	6,34	11,07	11,51	7,36
100	4,93	14,94	6,24	13,19	6,24	13,28	12,55	8,47
150	5,36	16,68	6,12	14,28	6,12	14,97	13,38	9,33
200	5,72	18,16	6,01	15,23	6,01	16,38	14,12	10,07
250	6,03	19,45	5,87	16,06	5,87	17,60	14,75	10,71
300	6,31	20,60	5,71	16,80	5,71	18,71	15,32	11,29
350	6,56	21,65	5,55	17,48	5,55	19,71	15,84	11,82
400	6,78	22,62	5,37	18,10	5,37	20,63	16,32	12,31
400	28,86	9,52	3,66	8,58	3,66	7,79	8,25	4,97
450	29,81	9,73	3,92	8,92	3,92	7,82	8,63	5,05
500	30,71	9,93	4,16	9,22	4,16	7,84	8,98	5,12
550	31,55	10,10	4,37	9,51	4,37	7,84	9,30	5,18
600	32,35	10,27	4,59	9,78	4,59	7,84	9,62	5,24
650	33,11	10,41	4,78	10,04	4,78	7,82	9,91	5,29
700	33,83	10,56	4,97	10,29	4,97	7,81	10,19	5,34

Alors, nous pouvons interpréter les vitesses des ondes pour chaque direction. A pression nulle, l'onde la plus rapide c'est l'onde  $P$  selon la direction [111] et les ondes les plus lentes sont les ondes  $S$  suivant la direction [110] et [100] mais a haute pression  $C_{II}$  augmentent très nettement et alors l'onde  $P$  est la plus rapide en direction de [100] et l'onde  $S1$  est la plus lente en direction de [110]. Ce résultat est en bon accord avec Karki et al [18].

Dans la phase B1, les ondes de cisaillement  $S1$  suivant la direction [110] et la direction [100] est plus rapide à pression basse qu'à haute pression ceci est du aux valeurs de  $C_{44}$  qui pratiquement ne varient pas dans cette phase alors que la densité augmente avec la pression.

Dans la phase B2, la vitesse d'onde **S1** augmente avec l'augmentation de la pression comme nous pouvons le constater dans le **Tableau 6**.

Les résultats précédents ont des implications importantes pour l'interprétation d'observations sismologiques de l'anisotropie dans le terme du flux dans le manteau supérieur (Tanimoto et Anderson 1984) [45].

Le Tableau 7 récapitule toutes les variations de la densité, constantes élastiques et vitesses sismiques en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B2.

**Tableau 7: Variation de densité, module élastique, module de cisaillement et la vitesse d'onde en fonction de la pression pour MgO :**

<b>P</b> (GPa)	<b>a</b> (Å)	<b>C<sub>11</sub></b> (GPa)	<b>C<sub>12</sub></b> (GPa)	<b>C<sub>44</sub></b> (GPa)	<b>B</b> (GPa)	<b>G<sub>V</sub></b> (GPa)	<b>G<sub>R</sub></b> (GPa)	<b>G</b> (GPa)	<b>V<sub>P</sub></b> (km/s)	<b>V<sub>S</sub></b> (km/s)
0	4.215	286.60	93.17	144.87	157.65	144.66	97.02	120.84	9.44	5.81
50	3.935	705.87	166.66	176.95	346.4	177.05	269.59	223.32	12.10	7.12
100	3.785	1102.38	230.72	192.65	521.27	192.69	435.76	314.22	13.79	7.97
150	3.681	1495.04	291.83	201.45	692.90	201.47	601.56	401.51	15.12	8.64
200	3.603	1889.40	353.33	207.30	865.36	307.31	768.00	537.65	16.62	9.69
250	3.540	2284.33	412.71	208.56	1036.58	208.57	935.79	572.18	17.26	9.73
300	3.488	2680.21	470.18	206.34	1206.86	206.35	1104.99	655.67	18.16	10.19
350	3.443	3077.66	527.97	202.72	1377.87	202.72	1274.82	738.77	18.97	10.61
400	3.404	3475.90	584.76	195.91	1548.47	195.76	1445.55	820.65	13.78	10.99
400	2.101	2619.34	863.82	388.11	1448.99	388.13	877.72	632.93	8.91	4.68
450	2.078	2827.65	1000.71	459.52	1609.69	459.54	913.43	686.48	9.19	4.79
500	2.058	3029.60	1138.23	523.34	1768.68	532.36	945.64	739.00	9.46	4.90
550	2.039	3219.81	1277.98	604.99	1925.26	605.01	970.86	787.93	9.70	4.99
600	2.023	3412.98	1421.12	681.97	2085.07	682.00	995.88	838.94	9.95	5.09
650	2.007	3594.29	1565.94	758.22	2242.06	758.26	1014.11	886.18	10.16	5.17
700	1.99	3777.91	1712.45	837.56	2400.94	837.61	1032.65	935.13	10.36	5.24

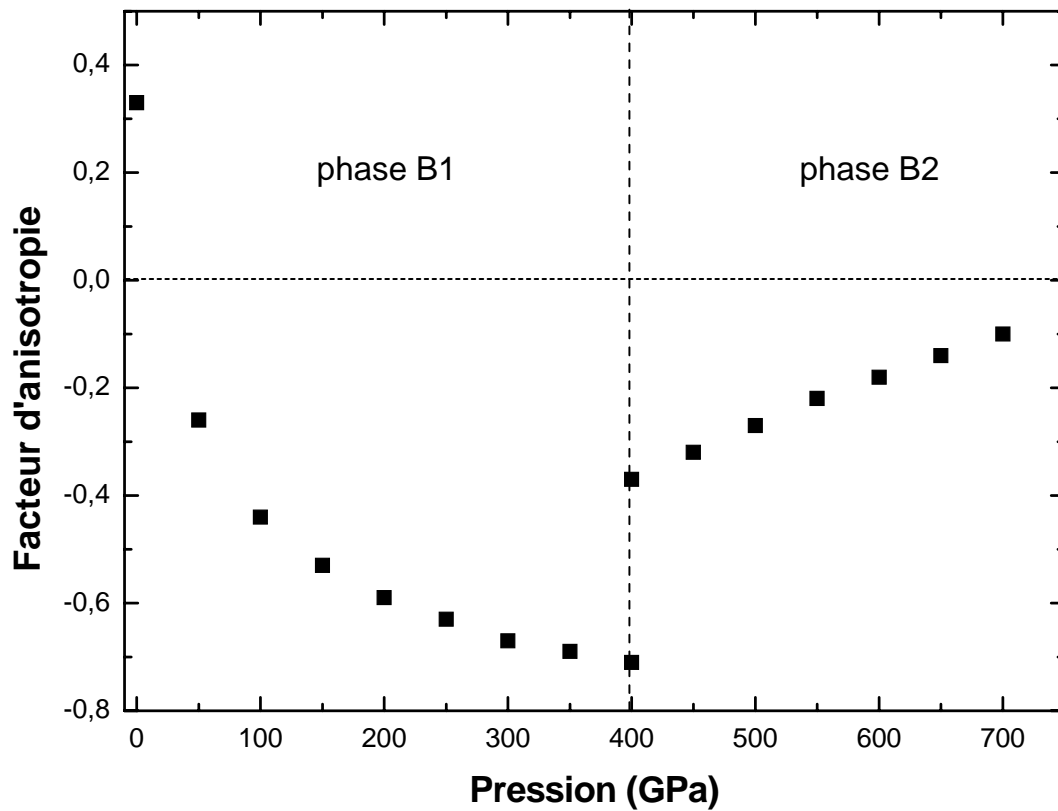
#### 6.4 Facteur d'anisotropie et l'anisotropie élastique

La dépendance des vitesses sismiques suivant les directions est l'anisotropie sismique. Nous avons étudié cette dépendance en fonction de la pression. On définit le facteur d'anisotropie élastique  $A$  pour le cubique par :

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} - 1 \quad (30)$$

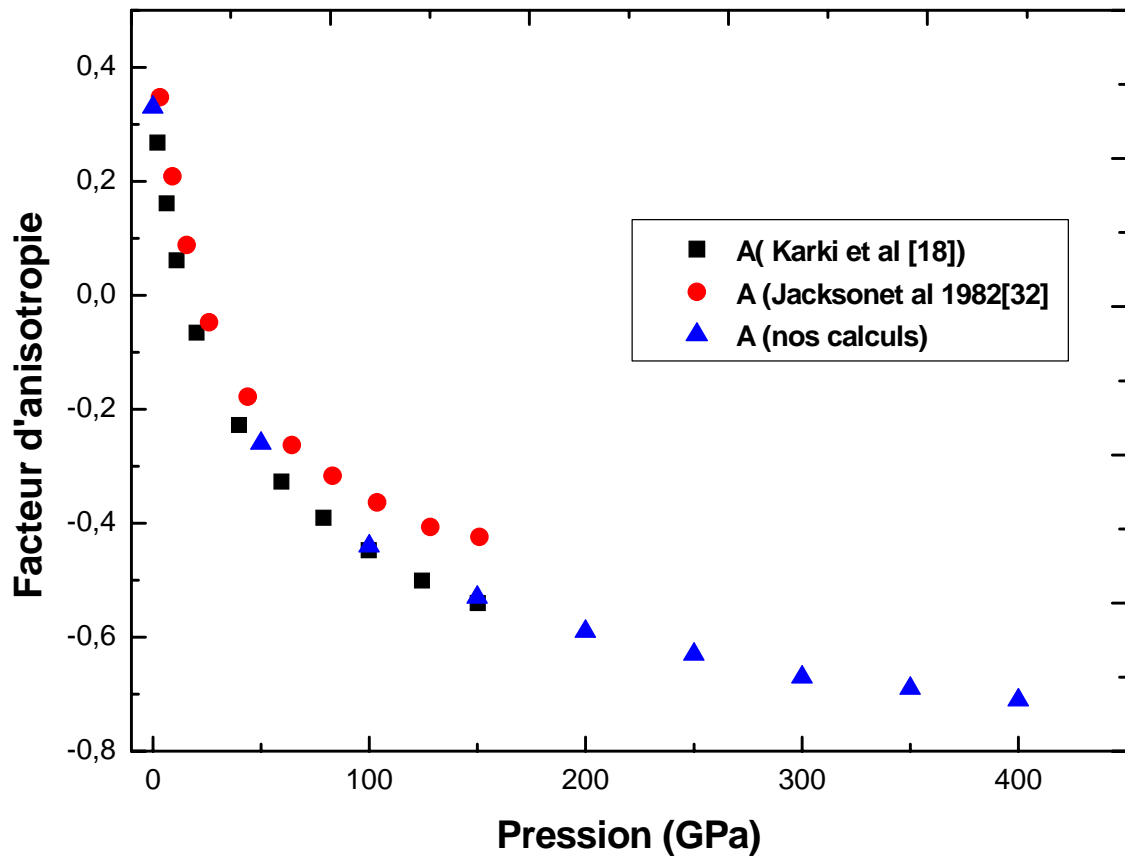
A est nul pour la matière isotrope [18]. Les anisotropies des ondes  $P$ ,  $S1$ , et  $S2$  sont données alors par les relations suivantes

$$A_p = \frac{2A}{3}, \quad A_{s1} = -\frac{A}{2} \quad \text{et} \quad A_{s2} = -\frac{3A}{8} \quad (31)$$



**Figure 10** : Variation de facteur d'anisotropie en fonction de la pression.

La variation de facteur d'anisotropie avec le changement de pression est montrée dans la figure 10. Au début le facteur d'anisotropie chute fortement avec l'augmentation de la pression et devient négatif près de 20GPa puis dans toute la phase B1 diminue plus lentement. Ce résultat est en accord avec les autres études [18], [19], [21] et [32]. En phase B2 le facteur d'anisotropie augmente lentement avec la pression croissante. Il n'y a pas de travaux faits dans cette phase pour la comparaison.



**Figure 11** : Comparaison de facteur d'anisotropie avec un travail expérimental [32] et théorique [18].

La comparaison de notre facteur d'anisotropie avec l'expérimental [32] et des valeurs théoriques [18] en fonction de la pression est illustrée dans la figure 11. On observe un bon accord de nos valeurs avec les autres travaux cités. La nature de l'anisotropie change qualitativement près de 20GPa, comme il est montré par le changement de signe de A, à 0GPa l'onde rapide est l'onde P suivant [111], mais dès que la pression augmente, elle devient rapide suivant [100], ce qui expliquerait le changement du signe de A.

Nous pouvons donc déduire que MgO développe une importante anisotropie élastique dans les deux phases B1 et B2 et donc spécialement dans le manteau inférieur. Ces résultats rejoignent les conclusions de Karki et al (1997) [18], Zha et al (2000) [12] et Organov et al

(2003) [21], mais ils ne sont pas en accord avec d'autres travaux comme ceux de Debayle et al (2005) [46], Mainprice et al (2005) [47] et Tommasi et al (2005) [48]. Dans ces derniers travaux on n'observe qu'une très faible anisotropie au delà de 200 Km sous la croûte. Ces observations expérimentales peuvent être dues à la présence du Fer dans la magnésio-wutite (Mg,Fe)O et à l'effet de la température à ces hautes pressions.

## **Bibliographie :**

- [1]: C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. DUNOD, 3<sup>ème</sup> édition, 1972.
- [2] : R. W. G. Wyckoff. *Crystal structures*, 2<sup>nd</sup> edition (New York, chemical catalog. Company. Inc, 1964) Vol 2.
- [3]: T. S. Duffy, R. J. Hemley, & H. K. Mao. *Rev. Lett.*, 74:1371-1374, (1995).
- [4]: T. S. Duffy & T. J. Ahrens. *J. Geophys. Res.*, 100: 529-542, (1995).
- [5]: A. Dewaele, G. Fiquet, D. Andrault, & D. Häussermann. *J. Geophys. Res*, 105, 2869-2877, (2000).
- [6]: S. Speziale, C. S. Zha, T. S. Duffy, R. J. Hemley and H. K. Mao. *J. Geophys. Res*, 106, 515-528, (2001).
- [7]: D. J. Weidner. p 493-524. *Min. Soc. of Am.*, Washington, DC, (1998).
- [8]: A. Yoneda. *J. Phys. Earth*, 38:19-55, (1990).
- [9]: A. H. Shen, H. J. Reichmann, G. Shen, R. J. Angel, W. A. Bassett & H. Spetzler, p 71 -77. *Am. Geophys*, (1998a).
- [10]: H. J. Reichmann, R. J. Angel, H. Spetzler, & W. A. Bassett. *Am. Min.*, 83 :1357-1360, (1998).
- [11]: S. V. Sinogeikin & J. D. Bass. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 120:43-62, (2000).
- [12]: C, S, Zha et al, *PNAS*, 97, n 25, 13488-13494. (2000).
- [13]: S. Merkel et al, *Journal of Geophysics Research*, Vol. 107, B11, 2271, (2002).
- [14]: D.G. Isaak, O.L Anderson, and T. Goto, *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 704-713, (1989).
- [15]: G. Chen, R. C. Liebermann, & D. J. Weidner. *Science*, 280:1913-1916, (1998).
- [16]: J. Mehl, and Cohen, R. F. *Journal of Geophysical Res*, 93, 8009-8022, (1986).
- [17]: Isaak, D. G, R. E. Cohen and M.E. Mehl, *J. Geophys.Res*, 95, 7055-7067, (1990).
- [18]: B. Karki et al, *American Mineralogist*, Volume 82, 51-60, (1997).
- [19]: Karki, B. B., and L. Stixrude, *J. Geophys. Res*, 104, 13025-13033, (1999).
- [20]: L. Stixrude, S. Karato, A. M. Forte, R. C. Liebermann, G. Master, & L. Stixrude, ds, pages 201-213. *Am. Geophys. Union*, Washington, DC, (2000).
- [21]: Artem R. Oganov, *Phys*, Rev B67, 224110 (2003).
- [22]: H. Baltache et al. *Physica B* 344 334-342, (2004).
- [23]: D. Alfé et al, *Physical Review B* 72, 014114 (2005).

- [24]: S. Paterson & C. W. Weaver. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53: 463-471, (1970).
- [25]: P. W. Bridgman. *Proc. Am. Ac. Sci.*, 71: 387-460, (1937).
- [26]: G. L. Kinsland & W. A. Bassett. *J. Appl. Phys.*, 48: 978-984, (1977).
- [27]: C. Meade & R. Jeanloz. *J. Geophys. Res.*, 93: 3261-3269, (1988).
- [28]: T. Uchida, N. Funamori, T. Ohtani, & T. Yagi. W. A. Trzeciowski, Ed, pages 183-185, Singapore, (1996 a).
- [29]: D. J. Weidner, Y. Wang, M. T. Vaughan. *Geoph. Res. Lett.* 21, 753-756, (1994).
- [30]: C. W. Weaver & M. S. Paterson. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52: 293-302, (1969).
- [31]: F. D. Birch, *Journal of Geophysical Research*, 91, 4949-4954, (1986).
- [32]: I. Jackson and H. Niesler, in *high pressure Research in Geophysics*, eds, (1982).
- [33]: H. K. Mao and P. M. Bell, *J. Geophysics. Res.* 84, 4533, (1979).
- [34]: H. Shoji, *Z. Kristallogr.* 77, 381(1931).
- [35]: J. Buerger, J.E. Mayers, and W.A. Weyl (Wiley, New York, 1951).
- [36]: H. Zhang, M.S.T. Bukowinski, *Phys. Rev. B* 44 2495, (1991).
- [37]: K.J. Chang, and M.L. Cohen., *Physical review B, Condensed Matter*, 30, 4774-4781, (1984).
- [38]: N.D. Drummond and G. J. Acklan, *Phys, Rev B* 65, 184104 (2002).
- [39]: J.E. Jaffe, *Phys Rev B* 62, 1660(2000).
- [40]: M. P. Habas, *J. Phys Condens, Mater* 10, 6897 (1998).
- [41]: M. Causa, R. Dovesi, C. Pisan, and C. Roetti, *Phys Rev B* 33, 1308(1986).
- [42]: P. Silver, and W. W. Chan, *Nature (London)* 335, 34-39, (1988).
- [43]: M. T. S. Bukowinski, *Geophys. Res. Lett.* 12. 536. (1985).
- [44]: A. M. Dziewinski and o. I. Anderson? *Preliminary reference earth model (PREM) physics of Earth and Planetary Interior*, 25, 297-356, (1981).
- [45]: T. Tanimoto, and D, L, Anderson, *Geophysical Research Letters*, 11, 287-290, (1984).
- [46]: E. Debayle , B. Kennett and K. Priestle , *Nature*, 433, 509-512, (2005).
- [47]: D. Mainprice, A. Tommasi, H., Couvy, P. Cordier and D.J. Frost. *Letter to nature*, vol 433, (2005).
- [48]: A. Tommasi, H. Couvy, P. Cordier and D.J. Frost, *Journal of geophysical research* vol 109, B12405, (2005).

## *Conclusion générale :*

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élasticité de l'oxyde de magnésium (MgO) sous pression hydrostatique. Pour cela nous avons utilisé le code CASTEP basé sur la DFT et l'approximation du gradient généralisé. En première étape nous avons calculé la pression de changement de phase à partir du calcul de l'enthalpie en fonction de la pression. La pression de la transition de phase se trouve vers 400GPa. Nous avons calculé l'équation d'état des deux phases cristalline B1 et B2, et la dernière étape est consacrée pour le calcul des modules élastiques, des vitesses sismiques ( $V_p$  et  $V_s$ ) et de l'anisotropie sismique de MgO.

Nos calculs montrent que les constantes élastiques de l'oxyde de magnésium varient linéairement avec l'augmentation de la pression pour chaque phase, le module  $C_{11}$  est nettement plus grand que les deux modules  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , cela indique que la déformation suivant l'axe [100] est la plus difficile et dans la phase B1 plus que dans la phase B2. Le module  $C_{44}$  reste le plus faible dans les deux phases (à partir de 50 GPa) indiquant que, pour MgO, la déformation la plus facile est le cisaillement suivant le plan (100) et dans la phase B1 plus que dans la phase B2.

L'étude du module d'incompressibilité montre que MgO répond pratiquement de la même façon dans les deux phases, à la compression. Par contre, Le cisaillement dans notre matériau est différent dans les deux phases.

Le calcul des vitesses sismiques montre qu'à 0GPa l'onde la plus rapide est l'onde P suivant la direction [111], mais dès que la pression augmente, elle devient rapide suivant la direction [100]. L'analyse de cette étude nous permet de déduire que notre matériau développe une importante anisotropie élastique dans le manteau inférieur.

La comparaison de nos résultats avec les calculs théoriques et expérimentaux précédents montre un bon accord.

L'étude des éléments de la terre est un sujet de recherche très vaste. Notre étude n'est qu'un début pour l'étude de toutes les propriétés que présente MgO. Nos perspectives seraient l'étude des effets de la pression et de la température sur toutes les propriétés élastiques, structurales, électroniques et optiques.